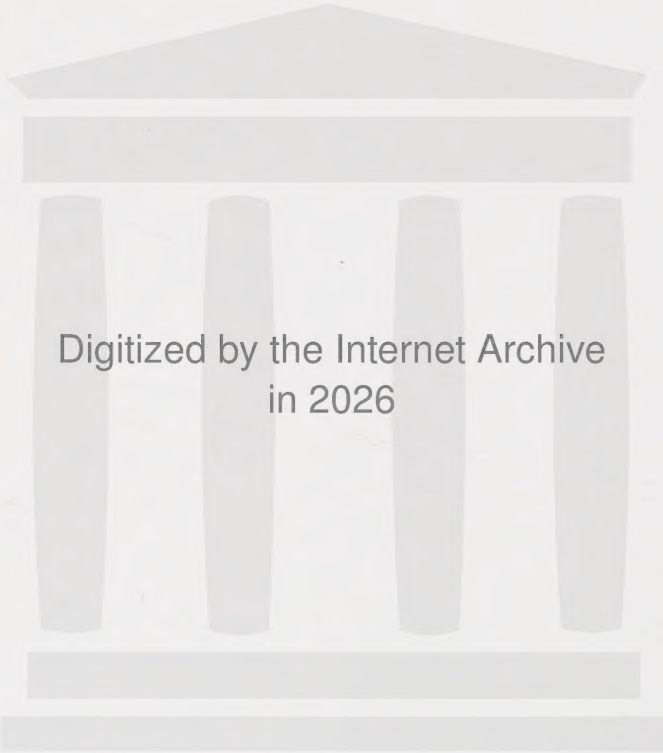


Chevrel-Phasen
mit gemischten
(Mo,W)- , (Mo,Nb)- , (Mo,Ta)-
Clustern

Werner Hoechst
1982
-



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Chevrel-Phasen
mit gemischten
(Mo,W)- , (Mo,Nb)- , (Mo,Ta)-
Clustern**

**Werner Hoechst
1982**

Chemical-Phasen
mit gemischten
(MoW) - (MoNb) - (MoTa)
Clustern



Werner Hoehst
-1982

Werner Hoechst

Chevrel-Phasen mit gemischten (Mo,W)-,
(Mo,Nb)- und (Mo,Ta)-Clustern

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

München 1982

1. Berichterstatter: Prof. Dr. E. Amberger
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Aug. 1982

Die vorliegende Arbeit wurde zwischen Dez. 1976 und Dez. 1981 unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Eberhard Amberger

am Institut für Anorganische Chemie der Universität München erstellt.

Besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. E. Amberger für seine Anregungen, seinen Rat und sein stetes Interesse an dieser Arbeit.

Bedanken möchte ich mich außerdem bei den Herren Dr. M. Dietrich und Dr. B. Obst, Institut für Technische Physik, Kernforschungszentrum Karlsruhe, und bei Herrn Dr. Poppe, Kernforschungsanlage Jülich GmbH, Jülich, für die Messung der Sprungtemperaturen.

Dank auch den weiteren Mitarbeitern des Hauses, wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen.

Bei zahlreichen Fortgeschrittenen-Praktikanten und Lehramtskandidaten möchte ich mich für die Hilfe bei präparativen Arbeiten bedanken.

Kurzfassung

Eine Zusammenfassung wichtiger, in der Literatur beschriebener Eigenschaften von Chevrel-Phasen unter dem Aspekt ihrer Bedeutung für Phasen mit gemischten Clustern steht am Anfang der Arbeit.

Die Substitution von Molybdän durch Wolfram, Niob und Tantal in den Phasen $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, Mo_6S_8 , PbMo_6S_8 und Mo_6Te_8 wird beschrieben.

Eine Substitution durch Wolfram ist nur im Mo_6Te_8 , nicht aber in den Sulfiden möglich. Dies wird thermochemisch mit der großen Stabilität des festen Wolframs erklärt.

Eine Substitution durch Niob (und Tantal) ist in größerem Ausmaß ebenfalls nur im Mo_6Te_8 (bis zu zwei Atomen Mo/Cluster) möglich und in den Sulfiden wesentlich schwieriger (maximal ein Atom Mo/Cluster im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ und Mo_6S_8). Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Bedeutung der Größe des Metallclusters für die Stabilität der Phasen diskutiert.

9 neue Chevrel-Phasen mit gemischten Metallclustern werden pulverröntgenographisch charakterisiert. Es sind dies $\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$, $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$, Mo_5NbS_8 , Mo_5NbTe_8 , $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$, $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ und $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$. Beim $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ und Mo_5NbS_8 findet man, abweichend von der üblichen rhomboedrischen Symmetrie der Elementarzelle von Chevrel-Phasen, eine triklin verzerrte (pseudorhomboedrische) Zelle.

Am Kernforschungszentrum Karlsruhe und in der Kernforschungsanlage Jülich wurden die kritischen Temperaturen einiger Phasen gemessen. Es zeigt sich, daß die Molybdänsubstitution wenig Einfluß auf die Sprungtemperaturen der Phasen hat.

Die Gasphasenabscheidung von Mo_6Se_8 wurde durch Kopyrolyse von MoCl_5 und SeCl_4 im Ar-Strom versucht. Trotz weitgehender Variation der Versuchsparameter konnte als einzige binäre Mo-Se-Phase MoSe_2 abgeschieden werden.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1 <u>Kurzfassung der Abschnitte 2 - 6</u>	1
2 Stand der Literatur und Ausgangspunkt der Arbeit	4
3 Die Struktur der Chevrel-Phasen	5
3.1 Phasenumwandlungen	9
4 Die Elektronenstruktur der Chevrel-Phasen	10
5 Supraleitung in Chevrel-Phasen	16
5.1 Die kritische Temperatur	18
5.2 Das kritische Magnetfeld	27
6 Chevrel-Phasen mit gemischten Clustern $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{S}_8$	29
7 <u>Aufgabenstellung</u>	34
8 <u>Beschreibung der Substitutionsversuche</u>	35
8.1 Allgemeines	35
8.2 Substitutionsversuche an Sulfiden mit Chevrel-Struktur	36
8.2.1 Substitutionsversuche mit Wolfram und dem isoelektronischen Paar "Re-Nb"	39
8.2.2 Substitutionsversuche mit Niob	47
8.2.2.1 Versuche zur Darstellung einer ternären Chevrel-Phase NbMo_6S_8	47
8.2.2.2 Versuche zur Substitution von Molybdän durch Niob im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$	48
8.2.2.3 Interpretation der Verzerrung des $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Gitters durch den Einbau von Nb in den Cluster	59
8.2.2.4 Substitution von Mo durch Nb im PbMo_6S_8 .	61
8.2.2.5 Vergleich der Substitutionsversuche an Sulfiden mit Chevrel-Struktur	66
8.3 Substitutionsversuche an Telluriden mit Chevrel-Struktur	68
8.3.1 Vorbemerkungen	68
8.3.2 Substitution von Mo im Mo_6Te_8 durch Nb, Ta, W	71

8.3.3	Röntgenographische Charakterisierung der der pseudobinären Chevrel-Phasen $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{Te}_8$ (Me = Nb, Ta, W)	74
8.3.4	Interpretation der Substitutionsversuche mit Mo_6Te_8	80
8.4	Sprungtemperaturmessungen	83
9	<u>Versuche zur Einkristallzüchtung von</u> <u>Chevrel-Phasen</u>	85
9.1	Bekannte Methoden	85
9.2	Gasphasenabscheidung von Chevrel-Phasen . .	87
9.2.1	Allgemeines	87
9.2.2	Auswahl des Stoffsystems	87
9.2.3	Abscheidungen durch Kopyrolyse von MoCl_5 / SeCl_4/Ar	88
10	<u>Zusammenfassung der Ergebnisse</u>	94
11	<u>Versuchsdurchführung und Versuchsapparatu-</u> <u>ren</u>	103
11.1	Versuche in Quarzampullen	103
11.2	Pyrolyseversuche	105
11.2.1	Aufbau der Pyrolyseapparatur	105
11.2.2	Durchführung der Kopyrolyseversuche	109
11.3	Röntgenographische Untersuchungen	110
11.4	Sonstiges	112
11.4.1	Analysen	112
11.4.2	Dichtemessungen	113
11.5	Versuche	114
12	<u>Literatur</u>	145

1) Kurzfassung der Abschnitte 2 - 6.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit einer relativ neuen Klasse supraleitender Molybdänchalkogenide, den Chevrel-Phasen.

Chevrel-Phasen haben die allgemeine Formel $M_y Mo_6 S_8$ (M = Hauptgruppen- oder Übergangsmetall ($a < y < 4$); $X = S, Se, Te$). Die teilweise Substitution des Mo durch Re, Ru, Rh und des Chalkogens durch Halogen sind bekannt.

Fast alle Chevrel-Phasen kristallisieren in der Raumgruppe $R \bar{3}$. Ihre Struktur ist aufgebaut aus verzerrten $Mo_6 X_8$ -Würfeln (längs der dreizähligen Achse gestreckte Mo_6 -Oktaeder, über deren Flächen die Chalkogenatome sitzen). Diese $Mo_6 X_8$ -Einheiten sind in der

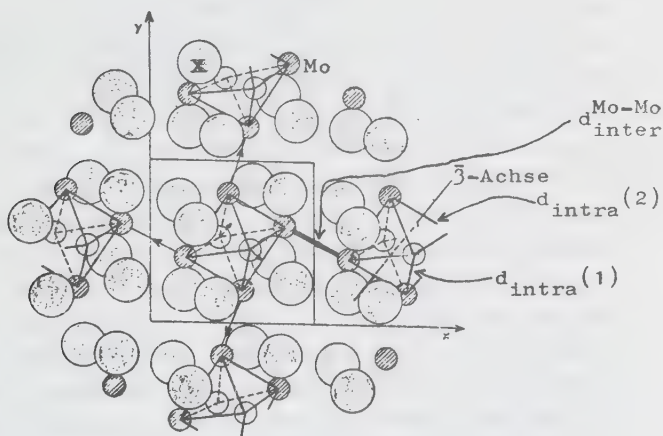


Abb. 1 Darstellung der Struktur von $Mo_6 X_8$ mit angedeuteter rhomboedrischer Zelle (nach 3).

in Abb. 1 gezeigten Art angeordnet, so daß offene Kanäle zwischen ihnen entstehen, in denen das ternäre Metall sitzen kann. Große Metallatome (Pb, Sn, La zB) besetzen nur die Position 0,0,0 (rhomboedrische Auf-

stellung der Elementarzelle), für kleinere Metallatome gibt 12 verschiedene Plätze in den Kanälen, die statistisch mit bis zu vier Atomen pro Zelle besetzt werden können. Die Mo-Mo-Abstände innerhalb des Clusters $d_{\text{intra}}^{(1)}$ und $d_{\text{intra}}^{(2)}$ (Abb. 1) sind mit 2,65 - 2,86 Å von metallischem Charakter, die kürzesten Mo-Mo-Abstände zwischen zwei verschiedenen Clustern $d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}}$ (Abb. 1) sind dagegen wesentlich länger (3,08 - 3,60 Å).

Aus Bandberechnungen folgt, daß die Bänder in der Nähe des Fermi-Niveaus Mo-d-Charakter haben und durch eine Energielücke (ca 1eV) in zwei Gruppen geteilt werden, die 12 bindenden bzw 18 nichtbindenden Mo_6 -Clusterzuständen entsprechen. Chalkogen-s- und -p-Zustände liegen wesentlich tiefer (mit gewissen Einschränkungen beim Mo_6Se_8 und Mo_6Te_8), p- und s-Zustände (mit gewissen Einschränkungen beim PbMo_6S_8 zB) des ternären Metalls M wesentlich höher als das Fermi-Niveau. Aus der Bandstruktur ergibt sich das "Ionisch-kovalente Bindungsmodell" der Chevrel-Phasen. Es erlaubt kovalente Bindungen nur innerhalb des Mo_6 -Clusters, die Chalkogenatome entziehen dem Cluster Elektronen zur Auffüllung ihrer Oktetts und liegen als Anionen vor, während die Metallatome M als Kationen vorliegen und ihre Valenzelektronen an den Mo_6 -Cluster abgeben. Mit Hilfe dieses Modells läßt sich die Clustervalenzelektronenkonzentration ($\text{VEK} = 1/6$ der Summe aus den Valenzelektronen der Clustermetallatome und den Oxidationsstufen des ternären Metalls minus den Elektronen, die zur Vervollständigung des Oktetts der Chalkogenatome verbraucht werden) berechnen, die als Maß für den Füllungsgrad der bindenden Clusterzustände unterhalb der Energielücke mit Elektronen betrachtet werden kann (zB Mo_6S_8 : $\text{VEK} = 3,33 = 1/6(36({}_6\text{Mo}) - 16(8\text{S}^{2-}))$; PbMo_6S_8 : $\text{VEK} = 3,67 = 1/6(36({}_6\text{Mo}) + 2(\text{Pb}^{2+}) - 16(8\text{S}^{2-}))$). Die VEK ermöglicht die Deutung (mit Einschränkungen auch die Vorhersage) gewisser Eigenschaften von Chevrel-Phasen, wie etwa der Mo-Mo-Intraclusterabstände in Richtung der 3-zähligen Achse $d_{\text{intra}}^{(1)}$ (s. Abb. 1), die um so

kürzer sind, je größer die Zahl bindender Elektronen im Cluster ist (zB Mo_6S_8 :VEK = 3,33; $d_{\text{intra}}(1) = 2,86 \text{ \AA}$; $\text{Cu}_{3,66}\text{Mo}_6\text{S}_8$:VEK = 3,94; $d_{\text{intra}}(1) = 2,681 \text{ \AA}$), oder aber der Halbleitereigenschaft von $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$, dessen bindende Clusterorbitale unterhalb der Energielücke mit 24 Elektronen vollständig gefüllt sind.

Die Supraleitfähigkeit der Chevrel-Phasen ist im wesentlichen bestimmt durch die Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau $N(E_F)$. Da die Bänder in der Nähe des Fermi-Niveaus Mo-d-Bänder sind, erfordert eine Interpretation von T_C -Werten bestimmter Phasen die Betrachtung ihres "Molybdän-Gerüsts", d.h. der Mo-Mo-Intraclusterabstände $d_{\text{intra}}(1)$, die Einfluß auf die relative Lage der Mo-d-Subbänder zueinander und damit auf den Verlauf der Zustandsdichtefunktion in der Nähe des Fermi-Niveaus haben, und der Mo-Mo-Interclusterabstände $d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}}$, die die Bandbreite des Leitungsbandes und damit die Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau beeinflussen. Zusätzlich von Bedeutung ist die Zahl der Elektronen im Cluster der Chevrel-Phase, die das Fermi-Niveau festlegt.

2) Stand der Literatur und Ausgangspunkt der Arbeit.

Seit langem sind niedrigere Halogenide der fünften und sechsten Hauptgruppe bekannt, die oktaedrische Metallcluster enthalten (1). Diese Verbindungen sind aus $\text{Me}_6\text{X}_8^{\text{I}}$ -Baugruppen ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Hal}$ oder $\text{Me} = \text{Nb}; \text{X} = \text{I}$) oder aus $\text{Mo}_6\text{X}_{12}^{\text{I}}$ -Baueinheiten ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{X} = \text{Hal}$) aufgebaut. Dabei bilden die Metallatome ein Me_6 -Oktaeder, welches von einer fest gebundenen Sphäre "innerer" Halogenatome X^{I} umhüllt ist, die entweder oberhalb der acht Oktaederflächen oder oberhalb der zwölf Oktaederkanten liegen. Weitere X^{a} -Atome einer "äußeren" Koordinationssphäre können direkt an die sechs Oktaederspitzen gebunden sein. Verknüpft man die Bausteine über gemeinsame Halogenatome, entstehen Subhalogenide verschiedener Bruttoformel.

Chevrel et al. gelang es im Jahre 1971, mehrere neue Mitglieder einer Klasse ternärer Metallmolybdänchalkogenide der allgemeinen Zusammensetzung $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (M steht für eine große Zahl unterschiedliche Metalle, $\text{X} = \text{Chalkogen}$) herzustellen (2). Die erste Kristallstrukturuntersuchung (3) einer solchen Verbindung (heute allgemein als Chevrel-Phasen bezeichnet) zeigte, daß das Gitter aus Mo_6X_8 -Einheiten aufgebaut ist, die der inneren Sphäre der oben genannten Molybdänsubhalogenide sehr ähneln.

Die Entdeckung, daß sich unter den Chevrel-Phasen einige besonders gute Hochfeldsupraleiter befinden (4,5,6), führte zu zahlreichen Arbeiten auf diesem Gebiet.

Es zeigte sich in den folgenden Jahren, daß die Zusammensetzung der Phasen in recht weiten Grenzen variieren kann. Die ternären Phasen $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ kann man in zwei Gruppen einteilen. Ist M ein kleines Metallatom (zB $\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}$), kann x , abhängig von der formalen Oxidationsstufe des Metalls, Werte zwischen 1 und 4 bei den Sulfiden (2) und zwischen 0 und 3 bei den Seleniden (7) annehmen. Mit geringen Konzentrationen klei-

ner Metallatome kann man auch entsprechende Telluride herstellen (8). Ist M dagegen ein größeres Metallatom, kann x nur sehr wenig vom Wert 1 abweichen. Solche Phasen sind zB PbMo_6S_8 , SnMo_6S_8 , LaMo_6S_8 oder $\text{Ag}_{1,2}\text{Mo}_6\text{Se}_8$. Telluride, die große Metallatome enthalten kann man nicht mehr darstellen (2,8). Bekannt sind auch die drei binären Chevrel-Phasen Mo_6S_8 (9), Mo_6Se_8 (10) und Mo_6Te_8 (11), aber auch gemischte Systeme von der Art $\text{Mo}_6\text{X}_{8-x}\text{X}'_x$ oder $\text{PbMo}_6\text{X}_{8-x}\text{X}'_x$ ($\text{X}, \text{X}' = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (8), ebenso wie Phasen, die zwei verschiedene Metalle M enthalten, zB $\text{Pb}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (12). Schließlich kann man das Chalkogen der Chevrel-Phasen teilweise durch Halogen ersetzen (13), und in letzter Zeit waren auch Versuche erfolgreich, einen Teil des Molybdäns durch andere Metalle zu substituieren (14,15).

Auf diese Verbindungen mit gemischten Clustern soll nach einer kurzen Beschreibung der Struktur, der Bindungsverhältnisse und der supraleitenden Eigenschaften der Chevrel-Phasen allgemein noch näher eingegangen werden.

3) Die Struktur der Chevrel-Phasen

Bis auf wenige Ausnahmen kristallisieren die Chevrel-Phasen in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$.

Charakteristisch für die Struktur ist ihr Aufbau aus Mo_6X_8 -Bausteinen. Darin sitzen die Chalkogenatome X an den Ecken eines leicht verdrillten Würfels und die Mo-Atome nahe an dessen Flächenmitten. So entsteht ein oktaedrischer Metallcluster (Abb. 2a).

Die Mo_6X_8 -Einheiten bilden ein primitives rhomboedrisches Gitter mit einem Rhomboederwinkel α von ca 90° . Daß das Gitter (auch bei $\alpha = 90^\circ$) nicht kubisch ist, hat im wesentlichen folgende zwei Gründe:

- 1.) Die Mo_6 -Oktaeder sind längs der $\bar{3}$ -Achse etwas gestreckt.
- 2.) Die Kanten der Mo_6X_8 -Würfel sind nicht parallel zu den Achsen der (rhomboedrischen) Elementarzelle ausgerichtet, sondern der Würfel ist gegen die Elementarzelle (um einen Winkel von ca 25° um die $\bar{3}$ -Achse) gedreht.

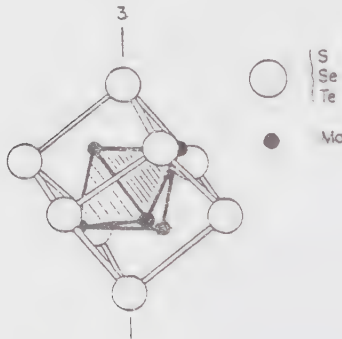
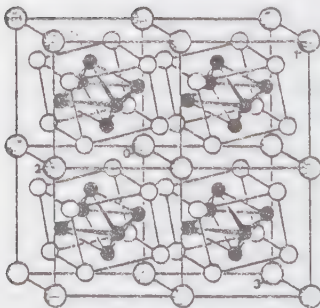


Abb. 2a Oktaedrischer Mo_6 -Cluster in einem etwas verzerrten Würfel aus Chalkogenatomen (16).



O = Ursprung der hexagonalen Elementarzelle
 Vektor O1 = c_{hex}
 Vektor O2 und Vektor O3 = a_{hex}

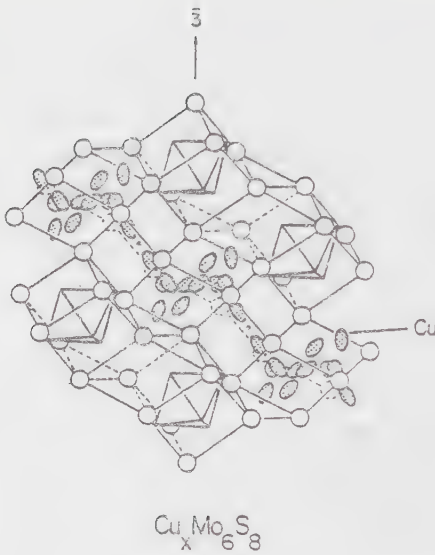
● = Mo
 ○ = S
 ⊙ = Pb

Abb. 2b Anordnung der Mo_6X_8 -Würfel in vier benachbarten (rhomboedrischen) Elementarzellen (58).

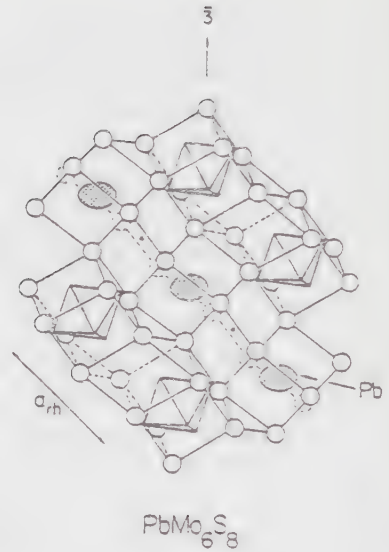
Die Drehung führt dazu, daß die sechs Chalkogenatome, die nicht auf der $\bar{3}$ -Achse sitzen, Mo-Atomen in den Nachbarzellen gegenüber liegen und deren Exo-Positionen mit absättigen, was in den Molybdänsubhalogeniden durch die Atome der äußeren Sphäre geschieht (Abb. 2b). Durch die Drehung der Chalkogenwürfel wird auch der kürzeste Abstand zwischen Mo-Atomen zweier Cluster groß gegenüber dem Mo-Mo-Abstand innerhalb eines Clusters, und es entstehen im Gitter zick-zack-förmige Kanäle längs der drei rhomboedrischen Achsen.

Bei ternären Phasen sitzt das Metall M in diesen Kanälen. Bis heute hat man zwei verschiedene Arten von Metallplätzen gefunden. Metallatome können entweder am bzw in der Nähe des Ursprungs der rhomboedrischen Elementarzelle sitzen, in einem Würfel, der von acht Chalkogenatomen gebildet wird, die zu acht verschiedenen Mo_6X_8 -Einheiten gehören, oder nahe bei den Mitten der rhomboedrischen Zellachsen.

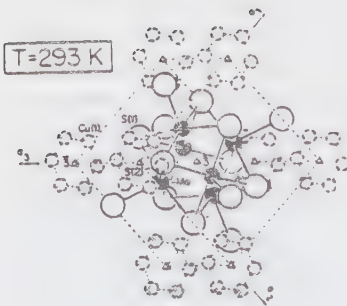
Kleinere Metallatome (Ni, Fe, Cu zB) findet man auf beiden Plätzen. Sie besetzen dabei 6f-Positionen, so daß es zwölf verschiedene Positionen gibt, die von diesen Metallatomen statistisch besetzt werden. Infolge der positiven Ladung und der relativ geringen Größe der Kationen kommt es in diesen Phasen zu einer Stauchung des aus den Ecken von acht Mo_6X_8 -Einheiten gebildeten Chalkogenwürfels am Ursprung längs der $\bar{3}$ -Achse (entspricht c_{hex}). Ternäre Chevrel-Phasen mit kleinen Metallatomen haben daher kürzere c_{hex} -Achsen und größere Rhomboederwinkel α_{rh} als die entsprechenden binären Phasen. Je stärker die Stauchung, desto größer ist die Entfernung der Metallplätze vom Zellursprung. Aus Platzgründen ist dies um so leichter möglich, je kleiner der Ionenradius von M ist. In Abb. 3a ist die Projektion des Gitters einer solchen Phase ($\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$) auf die (hexagonale) 110-Ebene dargestellt.



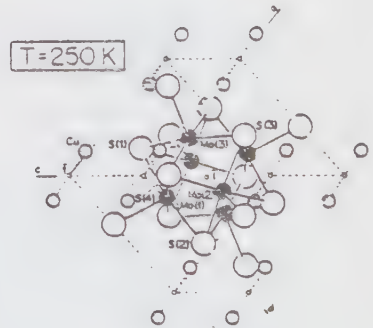
a (16)



b (16)



c (17)



d (17)

Abb. 3 Projektion der Strukturen von $\text{Cu}_x \text{Mo}_6 \text{S}_8$ (a) und von $\text{PbMo}_6 \text{S}_8$ (b) auf die hexagonale 110-Ebene; rhomboedrische Hochtemperaturstruktur (c) und trikline Tieftemperaturstruktur (d) von $\text{Cu}_{1,8} \text{Mo}_6 \text{S}_8$.

Größere Kationen (Pb, Sn, Seltene Erden usw) können nur die Lücke am Ursprung besetzen, und sogar diese ist noch etwas zu klein. Erst durch eine Dehnung längs der $\bar{3}$ -Achse wird der Chalkogenwürfel groß genug, um diesen Metallatomen Platz bieten zu können. Die Phasen haben daher längere c_{hex} -Achsen (bzw. kleineres α_{rh}) als die entsprechenden binären. Gleichzeitig wird verständlich, daß in diesen Phasen das Verhältnis von Metall zu Mo_6X_8 nicht größer als eins sein kann. Zum Vergleich ist in Abb. 3b die Projektion des Gitters von PbMo_6S_8 auf die $11\bar{2}0$ -Ebene dargestellt.

3.1) Phasenumwandlungen

Aus Einkristalluntersuchungen kann man auf eine große Beweglichkeit der kleinen Metallkationen schließen. Es scheint, als ob bei Raumtemperatur Platzwechsel zwischen den einzelnen Metallpositionen möglich sind (17). Kühlt man eine solche Phase unter eine bestimmte Temperatur ab (zB unter 270 K beim $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ (17)), so reicht die thermische Energie nicht mehr zur Bewegung der Metallatome aus. Sie "frieren" auf bestimmten Positionen ein und bilden dann M_2 -Hanteln, die alle parallel zu einer Raumrichtung ausgerichtet sind (Abb. 3.c, d). Gleichzeitig kommt es zu Umordnungen der einzelnen Mo_6X_8 -Würfel im Gitter, und auch die Bausteine selber werden etwas verzerrt. Die Folge ist eine Symmetriee erniedrigung im Gitter: Die rhomboedrische Hochtemperaturphase geht in eine triklinische (Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$) Tieftemperaturphase über.

Diese Phasenumwandlung findet man bei allen Chevrel-Phasen mit kleinen, stark vom Ursprung delokalisierten Metallatomen (18 - 22), nicht jedoch bei Verbindungen mit großen Kationen und bei binären Chevrel-Phasen.

Einige Phasen kristallisieren bereits bei Raum-

temperatur triklin (2,7), und es konnte gezeigt werden, daß diese bei höheren Temperaturen die rhomboedrische Phase bilden (16).

4) Die Elektronenstruktur der Chevrel-Phasen

Die ersten MO-Rechnungen in Verbindung mit Mo_6X_8 -Clustern stammen von Cotton und Haas (23) und betreffen die Bindungsprobleme in $(\text{Mo}_6\text{Hal}_8)^{4-}$ -Komplexen, die die gleiche Geometrie wie die Bausteine der Chevrel-Phasen haben. Es konnte gezeigt werden, daß die Halogen-s- und p-Niveaus besetzt sind (unabhängig von der Art des Halogens), und die dreißig Molybdän-4d-Zustände darüber je eine Gruppe von zwölf besetzten bindenden und achtzehn nichtbindenden Zuständen bilden, die durch eine Energielücke getrennt sind. Die Zahl von vierundzwanzig Bindungselektronen pro Mo_6 -Cluster kann auch so verstanden werden, daß für jede Bindung entlang der Oktaederkanten ein Elektronenpaar zur Verfügung stehen sollte.

Bandstrukturberechnungen an Chevrel-Phasen (24 - 26) zeigen im wesentlichen dieselbe grobe Einteilung der Energieniveaus. Die Chalkogen-s- und p- und zwölf der Molybdän-4d-Zustände befinden sich unterhalb einer Energielücke von ca 1 eV (25). Oberhalb liegen die restlichen Molybdän-d-Niveaus und bei den ternären Phasen $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ auch die M-p- und, von wenigen Ausnahmen abgesehen, $(\text{PbMo}_6\text{S}_8)$ (25), auch die M-s-Zustände. Die Fermi-Kante liegt gerade unterhalb der Energielücke in einem schmalen Mo-d-Band (E_g -Typ nach 24, T_{2u} -Typ nach 25), das von Molybdän- $d_{x^2-y^2}$ -Orbitalen gebildet wird. Die Chalkogen-s- und p-Bänder sind bindend und für die Stabilität des Mo_6X_8 -Bausteins verantwortlich, die Mo-d-Bänder unterhalb der Lücke entsprechen bindenden Clusterorbitalen, wie die mit steigender Be-

setzung dieser Bänder abnehmenden Molybdän-Molybdän-Intraclusterabstände zeigen (16).

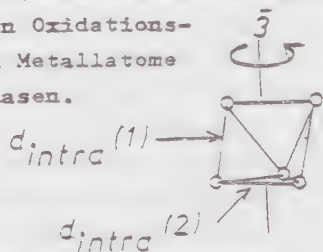
Wichtig ist, daß die Bandbreite des Leitungsbandes mit steigendem Abstand zwischen zwei Mo_6 -Clustern sehr stark abnimmt. Das ist ein Grund für die starke Änderung vieler physikalischer Eigenschaften mit sich ändernden Strukturparametern.

Im Mo_6S_8 sind nicht alle bindenden Cluster- $\text{MO}'\text{s}$ voll besetzt, und eine zweite wichtige Folgerung aus den Bandberechnungen ist, daß ein Metall M, das in das Gitter des Mo_6S_8 eingebaut wird, mit seinen Valenzelektronen die Molybdän-d-Bänder weiter auffüllt. Auch die teilweise Substitution von Chalkogen durch Halogen (etwa in der Chevrel-Phase $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ (13)), führt zu einer stärkeren Auffüllung der Molybdän-d-Bänder, da in diesen Phasen weniger Elektronen zur Füllung der Anion-p-Bänder benötigt werden. Man kann auch sagen, es findet ein Elektronenübergang (Charge-transfer) vom Metall oder Halogen zum Mo_6 -Cluster statt.

Den Einfluß dieses Elektronenübergangs auf die Länge der Molybdänbindungen innerhalb des Clusters haben Yvon und Paoli untersucht (27). Als Maß dafür haben sie die Clustervalenzelektronenkonzentration (VEK) verwandt, die sie aus einem vereinfachten ionisch-kovalenten Bindungsmodell der Chevrel-Phasen abgeleitet haben. In diesem Modell werden die Bindungen im Molybdäncluster als rein kovalent, alle anderen Bindungen in dem Gitter aber als rein ionisch betrachtet. Die VEK berechnet sich dann zu $1/6$ der Summe aus den Valenzelektronen der sechs Clustermetallatome und den Oxidationsstufen der ternären Metallatome minus den Elektronen, die zur Vervollständigung der Oktetts der Chalkogen- bzw Halogenatome verbraucht werden. Bei den bisher bekannten Chevrel-Phasen liegt die VEK zwischen 3,33 (in Mo_6S_8) und 4,00 (in $\text{Cu}_4\text{Mo}_6\text{S}_8$ etwa). Das ent-

spricht einer Besetzung der Molybdän-d-Bänder unter der Energielücke mit 20 bzw 24 Elektronen. In Tabelle 1 sind die Mo-Mo-Intracusterabstände und die VEK einiger Chevrel-Phasen zusammengestellt.

Tabelle 1 (nach 16) Mo-Mo-Abstände $d_{\text{intra}}(n)$ innerhalb eines Clusters (s. auch Zeichnung), die VEK und die formalen Oxidationsstufen der ternären Metallatome (Ox_M) in $M_x Mo_6 S_8$ -Phasen.



Substanz	Ox_M	$d_{\text{intra}}(1)$ [Å]	$d_{\text{intra}}(2)$ [Å]	VEK
$Mo_6 S_8$	-	2,862	2,698	3,33
$Ag Mo_6 S_8$	Ag^+	2,804	2,706	3,50
$Cu_{1,8} Mo_6 S_8$	Cu^+	2,752	2,683	3,63
$Pb Mo_6 S_8$	Pb^{2+}	2,732	2,679	3,67
$Mo_6 S_6 Br_2$ (28)	-	2,732	2,719	3,67
$Cu_{2,76} Mo_6 S_8$	Cu^+	2,708	2,671	3,79
$Cu_{2,94} Mo_6 S_8$	Cu^+	2,697	2,665	3,82
$Cu_{3,66} Mo_6 S_8$	Cu^+	2,681	2,659	3,94

Aus Tabelle 1 kann man entnehmen, daß der Mo_6 -Oktaeder in Richtung der $\bar{3}$ -Achse gestreckt ist, und zwar am stärksten im $Mo_6 S_8$, der Phase mit der niedrigsten VEK. Steigt die VEK, ändert sich $d_{\text{intra}}(2)$, der Mo-Mo-Intracusterabstand senkrecht zur $\bar{3}$ -Achse und kürzere der beiden, nur relativ wenig und ohne erkennbaren Gang. $d_{\text{intra}}(1)$, der Mo-Mo-Intracusterabstand in Richtung der $\bar{3}$ -Achse, sinkt dagegen gleichmäßig mit zunehmender VEK. Ein Vergleich von $d_{\text{intra}}(1)$ in $Cu_{1,8} Mo_6 S_8$, in $Pb Mo_6 S_8$ und in

$\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ zeigt, daß der Mo-Mo-Abstand innerhalb des Mo_6 -Clusters nur von der VEK abhängig ist, jedoch nicht von der Art der Kationen und Anionen, die die Elektronen an den Cluster abgeben.

Aber die Vernachlässigung sämtlicher kovalenter Bindungen zwischen den Mo- und den Chalkogenatomen wird der Realität nicht ganz gerecht. So ist der mittlere Mo-Mo-Intraclusterabstand von $2,670 \text{ \AA}$ im $\text{Cu}_3,66\text{Mo}_6\text{S}_8$ im Vergleich zum Mo-Mo-Einfachbindungsabstand $2,592 \text{ \AA}$ (nach Pauling (47), s. auch Abschn. 8.2.2.3) noch viel größer, als man bei einer VEK von 3,94 eigentlich erwarten würde.

Diskrepanzen, sowohl mit dem Yvon'schen Bindungsmodell als auch mit den Bandberechnungen, zeigen sich auch bei den Seleniden und Telluriden. In ihnen scheinen sich nämlich Chalkogen-p- und Mo-d-Band zu überlappen, und in manchen Phasen kreuzt das Chalkogen-p-Band die Fermioberfläche. Vergleicht man $d_{\text{intra}}^{(1)}$ von Mo_6Se_8 und Mo_6Te_8 mit dem Wert von Mo_6S_8 (Abb. 4), so sieht man, daß die VEK in den beiden ersteren größer als 3,33 ist. Das bedeutet, daß vor der völligen Füllung des Se- und Te-p-Bandes das Mo-d-Band schon teilweise besetzt wird. Ordnet man dem Schwefel im Mo_6S_8 die Ladung -2 zu, haben also Se und Te in den entsprechenden Verbindungen niedrigere Formalladungen. Aus dem Diagramm in Abb. 4 kann man die VEK von Mo_6Se_8 zu 3,4 und die von Mo_6Te_8 zu 3,6 schätzen. Aus diesen Werten ergibt sich für die Formalladung von Se im Mo_6Se_8 - 1,95 und von Te - 1,8 (Formalladung = $-\{[36({}_6\text{Mo}) - (6 \times \text{VEK})] / 8(8 \times z^-)\}$). Andere Schätzwerte für die Formalladung von Se und Te, zB auf Grund der unterschiedlichen Abweichungen der Chalkogenradialen in den Phasen von den entsprechenden Chalkogenidanionenradialen X^{2-} (13) oder auf Grund der unterschiedlichen Phasenbreiten der entsprechenden ternären Verbindungen $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$ (16), liegen noch niedriger. Eine andere Arbeit (29) erklärt die verschieden großen Mo_6 -Cluster der drei binären Chevrel-Phasen mit der unterschiedlichen Stärke der Mo-Chalkogen-Bindungen zwischen den einzelnen Mo_6X_8 -Bausteinen.

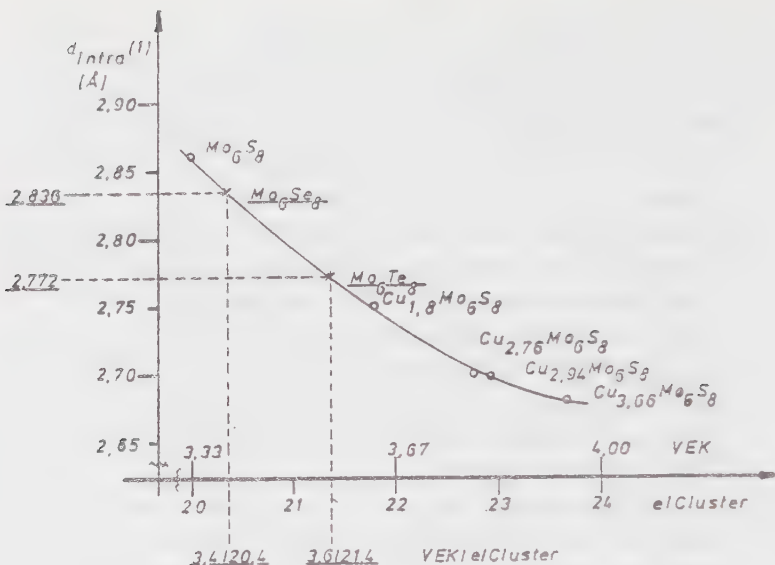


Abb. 4 Mo-Mo-Intraclusterabstand $d_{\text{intra}}(1)$ gegen die Valenzelektronenkonzentration VEK bzw die Zahl der Elektronen pro Cluster (Daten aus (9,10,16,62)).

Kritisch angewandt, ist das oben beschriebene Yvon-PaoLi'sche Modell jedoch sehr nützlich, da einem ermöglicht wird, bestimmte strukturelle Details, etwa die Clustergröße, auch bei den Chevrel-Phasen abzuschätzen, für die keine Einkristalldaten zur Verfügung stehen.

Außer dem Mo-Mo-Intraclusterabstand ist noch eine zweite strukturelle Größe von besonderer Bedeutung, nämlich der kürzeste Abstand zwischen zwei Mo-Atomen, die zu benachbarten Oktaedern gehören. Dieser Abstand ($d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}}$) beeinflusst sehr stark die Breite des Leitungsbandes W_{Eg} , wie folgende Beziehung zeigt (24,16):

$$W_{\text{Eg}} \propto (d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}})^{-5}$$

Die Bandbreite hat Einfluß auf die Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau, von der ihrerseits manche physikalischen Eigenschaften der Phasen (etwa die Supraleitfähigkeit) abhängen.

Die Größenordnung von $d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}}$ kann man recht gut abschätzen, wenn man die Abmessungen der rhomboedrischen Elementarzelle kennt. Die Entfernung zwischen den Zentren zweier Mo_6 -Oktaeder ist gleich dem rhomboedrischen Gitterparameter a_{rh} . Da auch der Winkel ψ , um den die Mo_6 -Cluster gegen die Elementarzelle gedreht sind, in allen (bisher untersuchten) Chevrel-Phasen etwa gleich ist, steigt $d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}}$ mit wachsendem a_{rh} gleichmäßig an, vorausgesetzt, die Größe der Cluster ändert sich nicht, also bei isoelektronischen Phasen. Das Diagramm in Abb. 5 zeigt dies am Beispiel einiger Chevrel-Phasen der Seltene Erden.

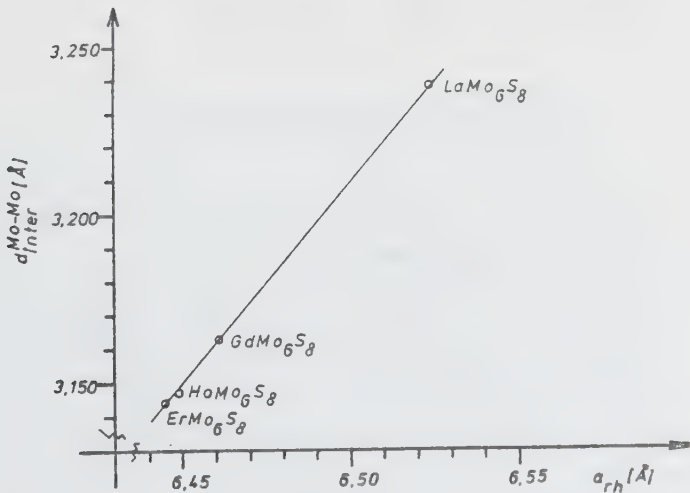


Abb. 5 Zusammenhang zwischen dem kürzesten Mo-Mo-Interclusterabstand $d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}}$ und a_{rh} bei REMo_6S_8 -Phasen (RE = Seltene Erden) Daten aus (16).

Daß man auch bei Phasen recht unterschiedlicher Zusammensetzung zu vernünftigen Aussagen kommt, sollen die folgenden beiden Beispiele zeigen. Lange Zeit standen für $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ ($a_{\text{rh}} = 6,503 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{rh}} = 94,43^\circ$) keine Einkristalldaten zur Verfügung. Bei einer VEK von ca 3,67 konnte man einen ebenso großen Mo_6 -Cluster wie im PbMo_6S_8 ($a_{\text{rh}} = 6,544 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{rh}} = 89,27^\circ$, $d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}} = 3,262 \text{ \AA}$ (16)) erwarten und wegen des um $0,04 \text{ \AA}$ kürzeren Parameters a_{rh} auf einen Mo-Mo-Interclusterabstand von ca $3,22 \text{ \AA}$ schließen. Eine Einkristalluntersuchung (28) ergab $3,225 \text{ \AA}$. Für Mo_6Se_8 würde man dagegen einen ähnlichen Wert für $d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}}$ erwarten wie für PbMo_6S_8 , da sowohl a_{rh} als auch die Clustergröße etwa um denselben Betrag zugenommen haben (PbMo_6S_8 : $a_{\text{rh}} = 6,544 \text{ \AA}$, $d_{\text{intra}}(1) = 2,732 \text{ \AA}$; Mo_6Se_8 : $a_{\text{rh}} = 6,658 \text{ \AA}$, $d_{\text{intra}}(1) = 2,836 \text{ \AA}$). Dies wird durch die Einkristalluntersuchung von Mo_6Se_8 (3) bestätigt. Im Mo_6Se_8 ist der Mo-Mo-Interclusterabstand $d_{\text{inter}}^{\text{Mo-Mo}}$ $3,26 \text{ \AA}$ lang.

5) Supraleitung in Chevrel-Phasen

Durch die elektronischen und strukturellen Besonderheiten werden auch die supraleitenden Eigenschaften der Chevrel-Phasen geprägt.

Nach der BCS-Theorie ist Supraleitung eine Folge der Cooperpaar-Bildung (30) d.h., der Wechselwirkung von Leitungselektronen über den Austausch virtueller Phononen. Dies führt zu einer Energielücke ΔE zwischen elektronischem Grund- und erstem angeregten Zustand. Der Wert von ΔE am absoluten Nullpunkt wird durch drei substanzspezifische Größen bestimmt:

- 1.) durch die Elektron-Gitter-Wechselwirkung U
- 2.) durch die Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau, da Elektronen im inneren der Fermi-Kugel keine Phononen absorbieren bzw emittieren können, weil keine entsprechenden unbesetzten Energieniveaus zur Verfügung stehen.

- 3.) durch die Debye-Temperatur Θ , als Maß für die größte im System überhaupt mögliche Phononenenergie ($k_B \Theta = \hbar \omega_D$), da der Wechselwirkungsoperator nur nichtverschwindende Matrixelemente besitzt für Elektronenzustände, die sich um höchstens $\hbar \omega_D$ in der Energie unterscheiden, also zwischen Zuständen im Abstand $\pm \hbar \omega_D$ um die Fermioberfläche.

Cooperpaare haben den Spin Null, sind Bosonen, für die das Pauli-Verbot nicht gilt. Sie können daher alle den Grundzustand besetzen. Bei Temperaturen $T > 0$ K werden Elektronen angeregt. Es erfolgt eine Zerstörung von besetzten und unbesetzten Paarzuständen und die Energielücke ΔE wird immer kleiner, bis sie bei einer kritischen Temperatur null wird und keine Cooperpaare mehr vorhanden sind. Die Cooperpaare sind für den unendlich kleinen Gleichstromwiderstand im supraleitenden Zustand verantwortlich. Legt man nämlich bei einer Temperatur $0 < T < T_C$ eine Spannung an einen Supraleiter, so werden Elektronen und Cooperpaare im elektrischen Feld beschleunigt. Ein Cooperpaar kann dabei nicht wie ein Elektron seine kinetische Energie in (quasi)kontinuierlichen Schritten an das Gitter abgeben, da Streuprozesse lokale Eielektronenprozesse sind, durch die die Paarkorrelation verloren ginge, also erst ΔE überwunden werden müßte. Reicht dazu die im elektrischen Feld gewonnene kinetische Energie der Cooperpaare nicht aus, hat man einen verlustlosen Suprastrom, der den normalen Elektronenstrom kurzschließt. Da sich vor Anlegen der Spannung alle Cooperpaare im Grundzustand befinden, brechen auch alle Paare simultan auf, d.h. es existiert eine kritische Stromstärke I_C . I_C impliziert auch das Vorhandensein eines kritischen magnetischen Feldes H_C , das, von außen an den Supraleiter angelegt, an seiner Oberfläche einen Strom der Stärke I_C induzieren kann und damit den supraleitenden Zustand zerstört. So wird ein Supraleiter von drei wichtigen makroskopischen Größen gekennzeichnet, der kri-

tischen Temperatur T_C , der kritischen Stromstärke I_C und dem kritischen Magnetfeld H_C .

5.1) Die kritische Temperatur

Für die kritische Temperatur folgt aus der BCS-Theorie:

$$T_C = 1,14 \frac{\hbar \omega_D}{k_B} \exp(-1/N(E_F)U)$$

$N(E_F)$ = Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau; ω_D = Debyefrequenz; k_B = Boltzmannkonstante; U = Wert der Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Diese Gleichung ist eine Näherung für den Fall schwacher Elektron-Gitterwechselwirkung, also für $N(E_F)U \gg 1$. Bei den in der Praxis interessanten Supraleitern ist dies jedoch in der Regel nicht erfüllt. Dann gilt die McMillan-Gleichung (31):

$$T_C = \frac{\langle \omega \rangle}{1,2} \exp\left(-\frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62 \lambda)}\right)$$

Dabei ist λ der mittlere Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter, definiert als:

$$\lambda = 2 \int_0^{\omega_0} a^2(\omega) F(\omega) \frac{d\omega}{\omega}$$

ω_0 = höchste Frequenz des Phononenspektrums; $a^2(\omega)$ = durchschnittliche Elektron-Phonon-Wechselwirkung; $F(\omega)$ = die Phononenfrequenzverteilung; μ^* = ein Coulombpseudopotential nach (32); $\langle \omega \rangle$ = eine mittlere Phononenfrequenz, definiert als:

$$\langle \omega \rangle = \frac{\int_0^{\omega_0} d\omega a^2(\omega) F(\omega)}{\int_0^{\omega_0} \frac{a^2(\omega) F(\omega)}{\omega} d\omega}$$

Sie liefert bessere Ergebnisse als die Debyefrequenz (33). Für $\lambda \ll 1$, den Grenzfall schwacher Elektron-Phonon-Kopplung, geht die McMillan-Gleichung über in (31):

$$\frac{T_C}{\langle \omega \rangle} = \exp(-1/\lambda - \mu^*)$$

und erklärt damit den Ausdruck $N(E_F)U$ der originalen

BCS-Gleichung als Differenz der anziehenden Elektron-Phonon-Wechselwirkung und der Coulombabstoßung zwischen den Elektronen. Nach (34) sollte in der McMillan-Gleichung die charakteristische Phononenfrequenz noch durch eine etwas andere ersetzt werden, und für $\lambda > 1,5$ müssen noch Korrekturfaktoren angebracht werden, um der Form der Phononenfrequenzverteilung gerecht zu werden. Aus der Definition von λ (31) folgt außerdem:

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle g^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} = \frac{\eta}{M \langle \omega^2 \rangle}$$

$\langle \omega^2 \rangle$ ist das mittlere Quadrat der Phononenfrequenz, $\langle g^2 \rangle$ ist das Quadrat des mittleren Elektron-Phonon-Matrixelementes und M die Atommasse. Damit ist λ zumindest prinzipiell auch einer Berechnung zugänglich. Es sei noch erwähnt, daß $\delta T_C / \delta a^2(\omega) F(\omega)$ den größten Wert hat für $\omega = 2 \pi T_C$, d.h. Phononen aus diesem Teil des Phononenspektrums tragen am meisten zum Wert von T_C bei (35).

λ , μ^* , $F(\omega)$, $a^2(\omega) F(\omega)$ können aus experimentellen Daten (z.B. Tunnalexperimente) bestimmt werden.

Sucht man nach Erklärungen für die Sprungtemperaturen der Chevrel-Phasen, muß man also ihre Phononenspektren und ihre Zustandsdichten am Fermi-Niveau betrachten.

Abb. 6 und Abb. 7 zeigen die für Chevrel-Phasen charakteristischen Phononenspektren von PbMo_6S_8 ($T_C = 15$ K), SnMo_6S_8 ($T_C \approx 14$ K), Mo_6Se_8 ($T_C \approx 6,3$ K) und PbMo_6Se_8 ($T_C \approx 4$ K) (36). Zur Interpretation (37) der Spektren kann man die Chevrel-Phasen als Molekulkristalle betrachten, aufgebaut aus den Mo_6X_8 -Molekülen und dem (evtl. vorhandenen) ternären Metall, die eine etwas verzerrte CsCl-Struktur bilden. Die $3n$ Normalschwingungen (n = Anzahl der Atome in der Elementarzelle) teilen sich danach in zwei Gruppen, bei niedriger Energie die "externen"

Schwingungen und die höher energetischen "internen" Schwingungen, intern bezogen auf die Mo_6X_8 -Einheit. Für die ternären Phasen gibt es neun, für die binären (da die niedrig liegenden optischen Schwingungen fehlen) sechs externe Schwingungen (37). Beide Gruppen von Schwingungen werden durch den Einschnitt bei ca 18 meV getrennt. Der am niedrigsten liegende

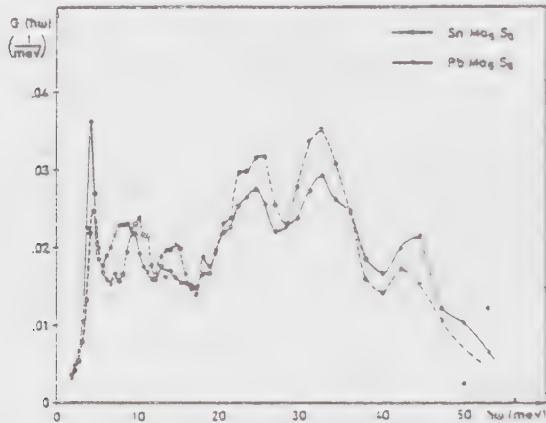


Abb. 6 Phononenspektren von PbMo_6S_8 und SnMo_6S_8 (36).

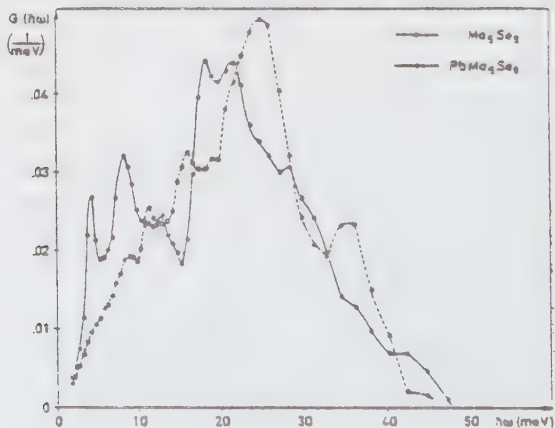


Abb. 7 Phononenspektren von Mo_6Se_8 und PbMo_6Se_8 (36).

Peak (≈ 4 meV) kommt beim Mo_6Se_8 nicht vor und muß daher von Schwingungen der Pb- bzw. Sn-Atome herühren. Bei ca 12 meV liegen die Schwingungen des Mo_6X_8 -Gitters. Schwingungen ähnlicher Energie kommen in allen Chevrel-Phasen vor (36). Theoretische Berechnungen (24) der Schwingungen ergeben für ein Mo_6Se_8 - bzw. ein Mo_6S_8 -Gitter Energien von 10 meV bzw 15 meV.

Für die Supraleitung von Bedeutung sind nur die Schwingungen im niedrig energetischen Bereich der Phononspektren (unter 18 meV), da die Elektron-Phonon-Kopplungsstärke $\alpha^2(\omega)$ bei höheren Frequenzen sehr klein ist. Weiter sollten die Schwingungen der ternären Metalle nicht sehr wichtig sein, da das Metallatom zu weit vom Molybdäncluster entfernt ist, als daß seine Schwingungen stark mit den Leitungselektronen dort koppeln könnten. Die relativ zu Mo_6Se_8 niedrige Sprungtemperatur von PbMo_6Se_8 und die Tatsache, daß die supraleitenden Elektronen nicht von den magnetischen Momenten von Seltenenerdatomen, die am Ursprung sitzen, beeinflußt werden (T_C von PrMo_6Se_8 9,2K(38)), bestätigen diese Annahme. Es bleiben also nur die Schwingungen des Mo_6X_8 -Gitters bei ca 12 meV, die auch im günstigen Bereich ($\omega = 2\pi T_C$) liegen (37).

Da sie ähnlich bei allen Chevrel-Phasen vorkommen, können sie zwar die Supraleitung an sich begründen, aber nicht die starken Unterschiede zwischen den Sprungtemperaturen der einzelnen Chevrel-Phasen erklären. $\langle g^2 \rangle$ (s.v.) variiert auch nur sehr wenig (24), da seine Unterschiede nur durch einen Faktor hervorgerufen werden, der proportional ist zu b^{-12} ist (b ist die Entfernung zwischen zwei Ecken des jeweiligen Mo_6 -Clusters).

So muß man die unterschiedlichen Sprungtemperaturen der einzelnen Phasen auf Änderungen der Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau $N(E_F)$ zurückführen (45).

In Tabelle 2 sind die Zustandsdichten am Fermi-Niveau $N(E_F)$ und die kritische Temperatur einiger ausgewählter Chevrel-Phasen zusammengestellt.

Tabelle 2 Zustandsdichte am Fermi-Niveau und T_C einiger $M_xMo_6X_8$ -Phasen (nach 45).

Substanz	$N(E_F)$ [Zustände/eV Atom Spin]	T_C [K]
$PbMo_6S_8$	0,67	12,6
$SrMo_6S_8$	0,52	11,8
$LaMo_6S_8$	0,20 +	5,8
YMo_6S_8	0,12 +	2,1
$LaMo_6Se_8$	0,54	10,8
Mo_6Se_8	0,39	6,3
$PbMo_6Se_8$	0,24	3,8

+) Werte aus einem Diagramm entnommen.

Man erkennt deutlich, wie T_C mit der Zustandsdichte am Fermi-Niveau $N(E_F)$ fällt.

Schwieriger ist es, auf Grund von Strukturparametern oder elektronischen Eigenschaften Aussagen über die kritische Temperatur bestimmter Phasen zu machen. Es gelingt nur bei eng verwandten Phasen, etwa den La-Lu-Mischphasen $La_xLu_{1-x}Mo_6S_8$ (16). Da sowohl La als auch Lu als dreiwertiges Ion vorliegen, haben alle diese Phasen die gleiche VEK und daher einen gleich großen Cluster. Folglich steigen der Mo-Mo-Interclusterabstand (d_{inter}^{Mo-Mo}), die Zustandsdichte der Elektronen am Fermi-Niveau (s. Abschn. 4), und damit die kritische Temperatur T_C der Phasen mit steigendem rhomboedrischen Gitterparameter a_{rh} linear an (Abb. 8). a_{rh} steigt mit dem La-Gehalt der Phasen, weil der

Ionenradius von La^{3+} ($1,15 \text{ \AA}$) größer ist als der von Lu^{3+} ($0,93 \text{ \AA}$).

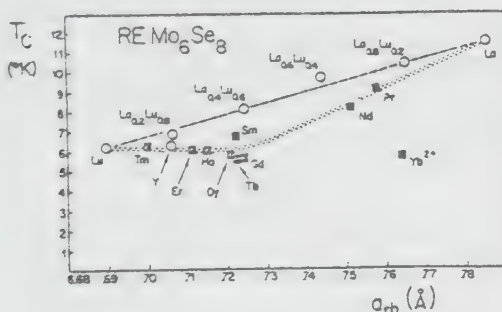


Abb. 8 Anstieg von T_C als Funktion von a_{rh} bei REMo_6Se_8 -Phasen (RE = Seltene Erden) (16).

Bei anderen REMo_6Se_8 -Phasen (RE = Seltene Erde) findet man jedoch schon Abweichungen von der linearen Beziehung zwischen T_C und a_{rh} (Abb. 8), die T_C -Werte liegen um ca 2 K niedriger als erwartet wegen schwacher Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der RE-Ionen mit den supraleitenden Elektronen (16).

YbMo_6Se_8 dagegen fällt völlig aus der Reihe. Es sollte mit $a_{rh} = 6,76 \text{ \AA}$ eine Sprungtemperatur von ca 9,5 K zeigen, hat aber nur ein T_C von 5,8 K. Der Grund dafür ist, daß Yb in der Phase nicht dreifach positiv geladen ist, sondern als Yb^{2+} vorliegt, sie also eine andere Valenzelektronenkonzentration hat als die übrigen REMo_6Se_8 -Phasen, die aufgeführt sind. Daß Yb im YbMo_6Se_8 zweifach positiv geladen ist, kann man schon aus dem abnorm großen Wert des rhomboedrischen Gitterparameters a_{rh} der Phase schließen. Für ein $\text{Yb}^{3+}\text{Mo}_6\text{Se}_8$ würde man nämlich ein a_{rh} erwarten, das zwischen den a_{rh} -Werten von TmMo_6Se_8 ($a_{rh} \approx 6,70 \text{ \AA}$) und LuMo_6Se_8 ($a_{rh} \approx 6,69 \text{ \AA}$) liegt, da auch der Ionenradius von

Yb^{3+} (0,94 Å) zwischen dem von Tm^{3+} (0,95 Å) und dem von Lu^{3+} (0,93 Å) liegt. Yb^{2+} hat dagegen einen Ionenradius von 1,13 Å, folglich liegt a_{rh} von $\text{Yb}^{2+}\text{Mo}_6\text{Se}_8$ zwischen a_{rh} von LaMo_6Se_8 ($r_{\text{La}^{3+}} = 1,15$ Å) und von PrMo_6Se_8 ($r_{\text{Pr}^{3+}} = 1,09$ Å).

Die Folgen einer veränderten Clusterelektronenkonzentration auf die Sprungtemperatur abzuschätzen, ist ein wesentlich komplexeres Problem, da sich dadurch nicht nur das Fermi-Niveau sondern auch die Größe des Molybdänclusters ändern. Während schwache Änderungen der Clustergröße sich über den Mo-Mo-Interclusterabstand nur auf die Bandbreite des Leitungsbandes auswirken, führen starke Änderungen sogar zu Verschiebungen der Bänder in der Nähe der Fermioberfläche. So spaltet

das T_{2g} -Band, das im Falle relativ symmetrischer Cluster weitgehend entartet ist und weit unterhalb des E_g -Bandes liegt, in ein energiereicheres A_u - und ein energieärmeres E_u -Band auf, wenn sich der Mo_6 -Oktaeder längs der $\bar{3}$ -Achse streckt. Die Größe der Aufspaltung ist proportional der Clusterdehnung. Das A_u -Band wird dabei dem Schwerpunktsatz gehorchend, stärker angehoben und liegt bei den binären Verbindungen bereits über dem E_g -Band. In Abb. 9 sind die Lage der Bänder nahe der Fermigrenze und die den Bändern zugehörigen Zustandsdichtefunktionen für Mo_6S_8 , Mo_6Se_8 und $\text{PbMo}_6\text{S}_{7,5}$ dargestellt (24). Abb. 9c entspricht etwa den Verhältnissen in ternären Phasen mit großem Metallatom und einer VEK von 3,67 bis 4, d.h. einer Besetzung des E_g -Bandes mit zwei bis vier Elektronen. Abb. 9a und 9b zeigen, daß bei einer kleineren VEK durch die schwer abschätzbaren Überlappungen der Zustandsdichtefunktionen der einzelnen Bänder in der Nähe der Fermioberfläche keine Voraussagen über die Zustandsdichte und damit T_c möglich sind. Veränderungen der Gitterparameter durch unterschiedliche Zusammensetzungen müssen außerdem noch berücksichtigt werden.

Folgt man der Bandstrukturarbeit von Anderson (24), so sind bei VEK-Werten von ca 3,67 bis 4,00 keine Überlappungen des E_g -Leitungsbandes mit den darunterliegenden Bändern zu erwarten. Das E_g -Band ist in diesen Fällen mit 2 - 4 Elektronen besetzt. Abb. 9d zeigt die Zustandsdichtefunktion dieses Bandes.

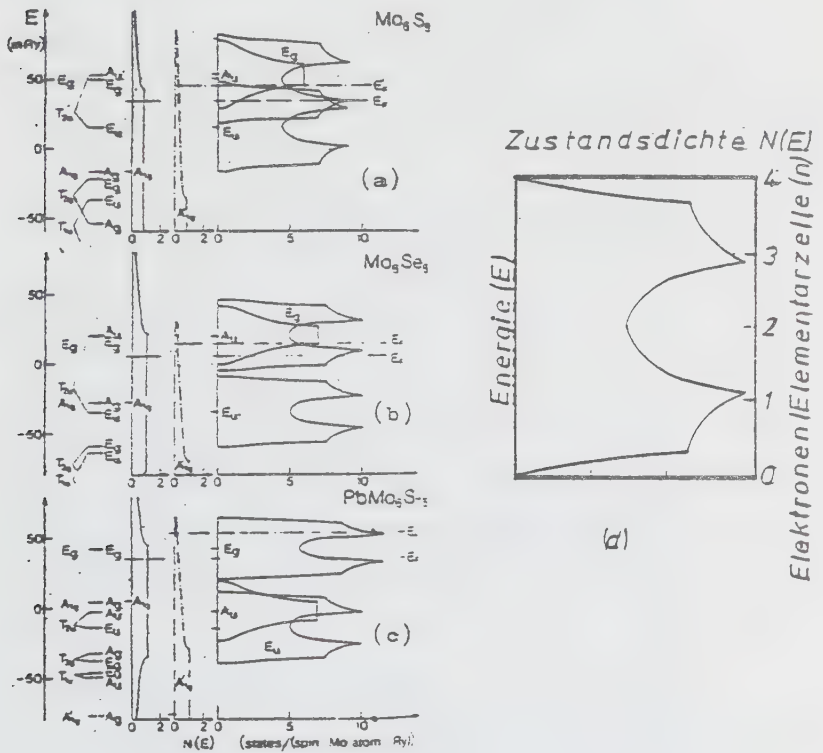


Abb. 9 Lage und Zustandsdichtefunktion der Bänder von Mo_6S_8 (a), Mo_6Se_8 (b) und PbMo_6S_8 (c) in der Nähe des Fermi-Niveaus; qualitativer Verlauf der Zustandsdichtefunktion des E_g -Bandes (d); 9a, b, c aus (24), 9d nach (24) mit Veränderungen.

Bei Chevrel-Phasen mit 23 Elektronen pro Cluster ($n=3$) sollte die Fermioberfläche also in der Nähe eines Maximums, bei solchen mit 22 Elektronen ($n=2$) bei einem Minimum in $N(E_F)$ liegen. Das bedeutet, daß man für die ersteren Phasen eine höhere Sprungtemperatur als für die letzteren erwarten würde.

Ein Vergleich der T_C -Werte von LaMo_6S_8 ($n=3$) und von PbMo_6S_8 ($n=2$) aus Tabelle 2 bestätigt diese Annahme.

Bei den Sulfiden scheint es jedoch umgekehrt zu sein. Aus dem Vergleich der guten Supraleiter PbMo_6S_8 , SnMo_6S_8 , $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{Br}_2$ und $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ ($T_C > 0\text{K}$) mit den schlecht supraleitenden REMo_6S_8 ($T_C \approx 7 - 3\text{K}$) wird oft der Schluß gezogen, in den Sulfidphasen seien 22 Elektronen pro Cluster gut 23 dagegen schlecht für Supraleitung (13, 15). Es erhebt sich jedoch die Frage, ob man Verbindungen wie PbMo_6S_8 , $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ und $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ überhaupt vergleichen kann. Betrachtet man etwa den kürzesten Abstand zwischen ternärem Metall und einem Molybdänatom ($d_{\text{M-Mo}}$) in den beiden ersten Phasen, so ist $d_{\text{Cu-Mo}}$ mit $3,03\text{ \AA}$ (16) im Gegensatz zu $d_{\text{Pb-Mo}}$ mit $4,2\text{ \AA}$ (16) durchaus noch als metallisch zu bezeichnen, was sicher Einfluß auf die Bandbreite des Leitungsbandes in der Kupferphase hat. Sogar eine gänzlich andere Bandstruktur an der Fermioberfläche wäre nicht verwunderlich, da die supraleitende $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ Phase nicht mehr rhomboedrisch sondern triklin ist (s. Abs. 3). Im Falle des $\text{Mo}_6\text{S}_6\text{I}_2$ ist zwar eine ähnliche Bandstruktur wie im PbMo_6S_8 zu erwarten, jedoch nicht ohne weiteres ähnliche Schwingungsfrequenzen des Mo_6X_3 -Gitters.

Die hohe Sprungtemperatur der 22e-Phase PbMo_6S_8 scheint im Widerspruch zu den Folgerungen aus der Bandstruktur zu stehen. Dies könnte aber auch daran liegen, daß die genaue Zusammensetzung der PbMo_6S_8 -Phase noch nicht bekannt ist. Marezio et al (41) gibt als Formel $\text{Pb}_{0,92}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}$, Chevrel (42) $\text{PbMo}_{6,35}\text{S}_8$ an. Ein Grund

für die Abweichungen von der idealen Stöchiometrie könnte die Flüchtigkeit von PbS sein. Beide oben genannten Formeln ergäben eine Clusterelektronenzahl von etwa 23. Hauck (40) fand, daß ein wachsendes Schwefeldefizit (d.h. eine steigende VEK gegenüber der Nominalzusammensetzung) bis zu einem gewissen Grade mit einer T_C -Steigerung der PbMo_6S_8 -Phase verbunden ist, und auch die teilweise Substitution von Blei durch drei- oder vierwertige Metallionen führt zu einer Steigerung von T_C (42). Größere Konzentrationen an Fremdmetall führen zwar wieder zu einem Absinken der kritischen Temperatur, das jedoch mit einem sinkendem Volumen der Elementarzelle einhergeht und seinen Grund wohl in der steigenden Breite des Leitungsbandes durch den sinkenden Mo-Mo-Intraclusterabstand hat. Beim SnMo_6S_8 sind die Verhältnisse ähnlich (43). Die im Vergleich zum $\text{Pb}_{0,92}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5}$ niedrige Sprungtemperatur von LaMo_6S_8 ($T_C \approx 7,1 \text{ K}$) wäre dann als Folge des niedriger Abstandes zwischen zwei Clustern zu deuten ($d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{inter}}$ von $\text{Pb}_{0,92}\text{Mo}_6\text{S}_{7,5} = 3,271 \text{ \AA}$; $d_{\text{Mo-Mo}}^{\text{inter}}$ von $\text{LaMo}_6\text{S}_8 = 3,236 \text{ \AA}$ (aus 16)). In diesem Zusammenhang ist auch noch bemerkenswert, daß BaMo_6S_8 und SrMo_6S_8 nicht supraleitend sind, obwohl auch sie 22 Elektronen pro Cluster haben.

Ohne genaue Kenntnis der Zusammensetzung der einzelnen Phasen, müssen solche Betrachtungen Spekulation bleiben.

5.2 Das kritische Magnetfeld

Ein genügend starkes Magnetfeld zerstört die Supraleitung. Die kritische Feldstärke H_C ist von enormer praktischer Bedeutung, etwa im Hinblick auf den Bau supraleitender Magnete. Unter den Chevrel-Phasen findet man die Substanzen mit den größten bisher gemessenen H_C -Werten (39). Da man inzwischen auch PbMo_6S_8 -Überzüge auf Mo-Drähten anbringen kann (45) (H_C von PbMo_6S_8 50 Tesla), könnte hier eine neue Konkurrenz für die

A15-Supraleiter erwachsen.

Auf Grund des Verhaltens in einem äußeren Magnetfeld, unterscheidet man in Supraleiter erster und Supraleiter zweiter Art. Bei Supraleitern erster Art bricht oberhalb eines bestimmten Magnetfeldes $H_{C, \text{therm.}}$, dessen Wert von der Größe der Energielücke des Supraleiters abhängt, die Supraleitung schlagartig zusammen. Supraleiter zweiter Art gehen bei einem unteren kritischen Feld $H_{C1} < H_{C, \text{therm.}}$ in den Wirbelzustand über, einer stabilen Anordnung normalleitender Stränge, die vom supraleitenden Gebieten umgeben sind. Erst bei einem oberen kritischen Feld $H_{C2} > H_{C, \text{therm.}}$ bricht die Supraleitung zusammen. Der Wert von H_{C2} kann etwa hundert mal größer als $H_{C, \text{therm.}}$ sein. Ob es sich bei einer Substanz um den einen oder anderen Typ von Supraleiter handelt, hängt vom Verhältnis zweier charakteristischer Größen ξ und λ_L ab. Ist ξ_0 , die intrinsische Kohärenzlänge (ein Maß für die kleinste räumliche Strecke, in der der Übergang vom Normal- zum Supraleiter erfolgen kann), kleiner als λ_L , d.h. Eindringtiefe des Magnetfeldes, hat man einen Supraleiter zweiter Art. Dies ist dann der Fall, wenn die freie Weglänge der Elektronen im normalleitenden Zustand l relativ klein ist. In Materialien, deren Gitter viele Fehler aufweisen, ist ξ_E , die effektive Kohärenzlänge kleiner als ξ_0 und bei noch stärkerer Verunreinigung gilt:

$$\xi_E = (\xi_0 l)^{1/2}$$

Man spricht dann vom "dirty superconductor" (44).

Dazu muß man die Chevrel-Phasen rechnen (45). Vernachlässigt man die Wechselwirkung des Magnetfeldes mit dem Spin der Leitungselektronen, was nach (44) in der Nähe von T_C berechtigt ist, so erhält man für das obere kritische Feld die folgende Beziehung (45):

$$H_{C2}(0) \approx 0.5 N(E_F) (1 + \lambda) T_C$$

ρ ist der spezifische Widerstand im Normalzustand, λ der Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter. Der spez. Widerstand der einzelnen Chevrel-Phasen ist etwa gleich (13), folglich erwartet man für die Phasen, die eine hohe Zustandsdichte am Fermi-Niveau haben, auch die höheren kritischen Felder (s. Tabelle 3).

Tabelle 3 Oberes kritisches Feld (H_{C2}), T_C und Zustandsdichte am Fermi-Niveau ($N(E_F)$) einiger Chevrel-Phasen (nach 45).

Substanz	$H_{C2}(0)$ [Tesla]	T_C [K]	$N(E_F)$ [Zustände/eV Atom Spin]
$PbMo_6S_8$	50	12,6	0,67
$LaMo_6Se_8$	44,5	10,8	0,54
$SnMo_6S_8$	34	11,8	0,52
Mo_6Se_3	11	6,3	0,39
$PbMo_6Se_8$	3,8	3,8	0,24
$LaMo_6S_8$	5,4	5,8	0,2

Die hohen kritischen Felder muß man also auch auf die spezielle Struktur der Chevrel-Phasen zurückführen, die der Grund für schmale Bänder an der Fermioberfläche und die kurze freie Weglänge der Elektronen ($l \approx 20 - 30 \text{ \AA}$) ist (45).

6) Chevrel-Phasen mit gemischten Clustern $Mo_{6-x}Me_xX_8$

1978 gelang es das erste Mal, das Molybdän der Chevrel-Phasen z.T. durch ein anderes Metall, Rhenium (14), und später auch durch Ruthenium und Rhodium (15) zu substituieren. Einige dieser Phasen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Es fällt auf, daß $Mo_2Re_4S_8$, $Mo_2Re_4Se_8$ und $Mo_4Ru_2Se_8$ Halbleiter sind. Das läßt sich aus der

Bandstruktur der Phasen verstehen. Da Rhenium ein und Ruthenium zwei Valenzelektronen mehr als Molybdän besitzen, sind in diesen Verbindungen alle Bänder unterhalb der Energielücke voll besetzt.

Tabelle 4 Gitterkonstanten, elektrische und magnetische Eigenschaften von $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{X}_8$ -Phasen (14,15).

Substanz	a_{rh}^+	α_{rh}^{++}	a_{hex}^+	c_{hex}^+	
Mo_6S_8	6,43	91,32	9,20	10,88	ml.
$\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$	6,41	93,43	9,34	10,42	hl., dm.
Mo_6Se_8	6,66	91,85	9,57	11,15	ml., $T_C = 6,65 \text{ K}$
$\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Se}_8$	6,63	93,61	9,67	10,74	hl., dm.
$\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Se}_8$	6,65	93,41	9,69	10,82	hl., dm.
Mo_6Te_8	7,06	92,60	10,20	11,66	ml., $T_C < 1,7 \text{ K}$
$\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$	7,04	93,08	10,23	11,51	ml., $T_C = 3,5 \text{ K}$
Mo_5RuTe_8	-	-	-	-	ml., $T_C = 2 \text{ K}$
$\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Te}_8$	7,04	93,82	10,28	11,35	ml., $T_C < 1,7 \text{ K}$
$\text{Mo}_{4,66}\text{Rh}_{1,33}\text{Te}_8$	7,06	93,15	10,25	11,53	ml., $T_C < 1,7 \text{ K}$

$^+$) Werte in $[\text{\AA}]$; $^{++}$) Werte in $[\text{^\circ}]$

ml. = metallisch leitend; hl. = Halbleiter

dm. = diamagnetisch

In Abb. 10 ist die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes verschiedener gemischter

Chevrel-Phasen dargestellt (14).

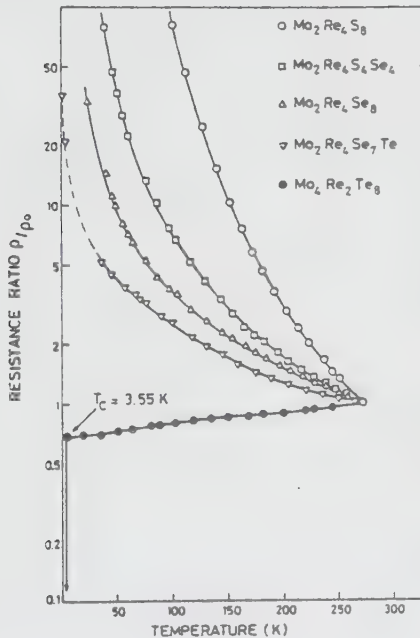


Abb. 10 Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von $\text{Mo}_{6-x}\text{Re}_x\text{X}_8$ -Phasen (14).

Der Widerstand nimmt ab, wenn man vom $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$ über das $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_4\text{Se}_8$ zum $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Se}_8$ geht. Das bedeutet, daß die Energielücke des Halbleiters in der gleichen Reihenfolge kleiner wird. Geht man über Selenid-Tellurid-Mischphasen zu den reinen Telluriden über, so setzt sich dieser Trend fort. $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Te}_8$ und $\text{Mo}_{4,66}\text{Rh}_{1,33}\text{Te}_8$ zeigen metallische Leitfähigkeit, obwohl auch bei ihnen das Leitungsband ganz

gefüllt sein sollte (15). Im Gegensatz zu den Sulfiden und Telluriden scheint also in den Tellur-Phasen keine Energielücke zwischen den Mo-d-Bändern mehr zu existieren. Allerdings muß man mit dieser Aussage etwas vorsichtig sein. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurden nämlich pulverförmige Proben verwendet, so daß die metallische Leitfähigkeit der Telluride auch von streuenden Zusammensetzungen der Probe (Gemisch aus halbleitenden und eines teilweise leeren Leitungsbandes wegen metallisch leitenden Kristalliten) herrühren könnte. Hinzugefügt sei noch, daß $\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$ und Mo_5RuTe_8 Supraleitung zeigen. (14,15).

Betrachtet man die Gitterkonstanten der einzelnen Phasen, stellt man fest, daß die Substitution von Molybdän durch elektronenreichere Metalle zur Verkürzung der c_{hex} -Achse (Vergrößerung von α_{rh}) führt. Dies kommt nicht unerwartet, da sich durch die Erhöhung der Elektronenzahl im Cluster die Mo-Mo-Intraclusterbindungen in Richtung der z -Achse ($\approx c_{\text{hex}}$) stark verkürzen (s. Abs. 4), und als Folge auch der Abstand zwischen den beiden achsialen Chalkogenatomen eines Mo_6X_8 -Bausteines sinkt. Abb. 11 zeigt die Änderung der Gitterparameter bei stufenweiser Substitution von Mo durch Ru in Mo_6Te_8 (15).

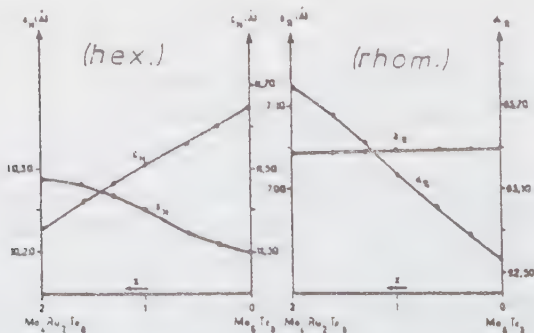


Abb. 11 Gitterkonstanten von $\text{Mo}_{6-x}\text{Ru}_x\text{Te}_8$ bei sich änderndem x (15).

Man sieht, daß die Länge der c_{hex} -Achse praktisch proportional mit steigender Rutheniumkonzentration der Phase fällt, während α_{Rh} im gleichen Maße wächst. Da Ru, Re und Rh fast gleiche Radien haben, erwartet man für die Phasen der letzten beiden Metalle die gleichen Abmessungen der Elementarzelle wie für die entsprechenden Ru-Phasen, die eine gleiche Clusterelektronenkonzentration haben. Ein Vergleich der Gitterkonstanten von $\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$ (Tabelle 4) und Mo_5RuTe_8 (Abb. 11) bestätigt diese Annahme. Unerwartet lang ist dagegen die c_{hex} -Achse von $\text{Mo}_{4,66}\text{Rh}_{1,33}\text{Te}_8$ ($11,53 \text{ \AA}$) gegenüber der des isoelektronischen $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Te}_8$ ($11,35 \text{ \AA}$) und deutet eher auf den Einbau nur der Hälfte des Rhodiums hin (zum Vergleich: c_{hex} von $\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8 = 11,51 \text{ \AA}$).

In der Literatur wird eine Elektronenzahl zwischen 20 und 24 pro Cluster als ausschlaggebend für die Stabilität einer Chevrel-Phase angegeben (16,27). Daß dies allein jedoch nicht ausreicht, zeigen folgende zwei Beispiele. Während sich $\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Te}_8$ (24 e/Cluster) relativ gut herstellen läßt, gelingt es nicht, unter ähnlichen Bedingungen die isoelektronische Phase $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{Te}_8$ darzustellen (14). Nicht stabil sind auch Phasen der Zusammensetzung $\text{Mo}_{6-x}\text{Ru}_x\text{Se}_8$ mit Rutheniumanteilen x zwischen 1,2 und 1,9, was einer Elektronenzahl von 22,4 bzw 23,8 pro Mo_6 -Cluster entspricht (15).

7) Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Chevrel-Phasen mit gemischten Metallclustern herzustellen. Die Wahl, zur Substitution von Molybdän geeigneter Metalle fiel auf Wolfram und Niob, da von beiden Subhalogenide bekannt sind, die $(Me_6X_8)^{n+}$ -Gruppen gleicher Bauart enthalten wie die Chevrel-Phasen, und auf Tantal, von dem es ebenfalls Halogenide mit Ta_6 -Clustern gibt, wenn auch mit anderer innerer Halogenumgebung $(Me_6X_{12})^{n+}$.

Eine erste Orientierung in der Literatur über die bekannten Chalkogen-Phasen der jeweiligen Metalle, ließ spektakuläre Erfolge wie die Darstellung der Chevrel-Phasen analoger Chalkogenide ohne Molybdän, von vorneherein nicht sehr wahrscheinlich erscheinen. So bildet sich im Niob-Schwefel-System zB im günstigen Temperaturbereich (1000 - 1100 °C) und bei einem Mischungsverhältnis Nb zu S wie 3 zu 4, das dem Molybdän-Schwefel-Verhältnis der Chevrel-Phasen entspricht, Nb_3S_4 (46), eine Verbindung mit völlig anderer Struktur. Es mußte daher damit gerechnet werden, daß, wenn überhaupt, nur geringe Mengen des Molybdäns substituierbar wären.

Eine zweite Schwierigkeit war zu erwarten. Chevrel-Phasen werden üblicherweise durch Sintern von stöchiometrischen Gemischen der Elemente dargestellt. Dabei entstehen meist Pulver, die außer der Chevrel-Phase noch Nebenprodukte enthalten. Bei einer geringen Konzentration des Fremdmetalls konnte es daher schwer werden, nachzuweisen, ob das Metall in der Chevrel-Phase oder in den Nebenprodukten eingebaut ist, und, wenn in der Chevrel-Phase, ob es im Metallcluster, wie gewünscht, oder nur als ternäres Metall M in das Gitter eingebaut ist.

Da diese Frage am besten durch Einkristalluntersuchungen zu klären wäre, sollte nach Möglichkeiten

gesucht werden, auf einfache Weise Einkristalle von Chevrel-Phasen herzustellen.

Schließlich sollte der Einfluß einer Substitution des Molybdäns auf die kritischen Temperaturen T_C der Phasen untersucht werden.

8) Beschreibung der Substitutionsversuche

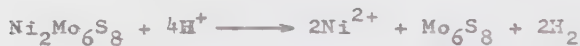
8.1) Allgemeines

Zunächst mußten unter der Fülle der beschriebenen Chevrel-Phasen geeignete Substanzen gesucht werden, an denen die Substitutionsversuche vorgenommen werden sollten. Gewählt wurden $PbMo_6S_8$ und Mo_6S_8 . $PbMo_6S_8$ hat mit ca 15 K (45) die höchste bisher gemessene Sprungtemperatur aller Chevrel-Phasen, während Mo_6S_8 bis zu 1,1 K keine Supraleitung zeigt (5). Ein eventueller Einfluß einer Substitution von Mo auf die Sprungtemperatur erschien so besser feststellbar. Neben einigen Versuchen an Seleniden führten schließlich röntgenographische, geometrische und elektronische Überlegungen zu Versuchen mit Mo_6Te_8 .

Mit Ausnahme von Mo_6S_8 und den $Mo_{6-x}Me_xS_8$ -Verbindungen wurden alle Phasen, wie üblich, durch Sintern der Elemente im entsprechenden Verhältnis in evakuierten Quarzampullen hergestellt. Bei den Blei-Phasen wurde anstatt Pb allerdings (vöher hergestelltes) PbS eingesetzt, da elementares Blei zu flüchtig erschien. Gewöhnlich wurde bei einer Temperatur von ca 800 °C etwa 7 Tage "vorgesintert". Für die anschließende Hauptreaktion wurden Temperaturen zwischen 1100 und 1300 °C gewählt, die Reaktionszeiten lagen zwischen 3 Stunden und mehreren Wochen. Zur Beendigung der Reaktion wurde an der Luft abgeschreckt. Es wurden graue Pulver erhalten, die neben der gewünschten Chevrel-Phase oft noch Molybdänsulfide (MoS_2 , Mo_2S_3), Sulfide des Fremdmetalls oder unumgesetztes Metall enthielten. Dies

konnte auch durch mehrmaliges Unterbrechen der Reaktion, erneutes Pulvern und Pressen der Substanz und darauffolgendes Weitersintern nicht verhindert werden. Da in keinem Fall Einkristalle erhalten wurden, und sich die Nebenprodukte in der Regel nicht abtrennen ließen, ohne das Hauptprodukt zu zerstören, konnten keine Analysen gemacht werden. Die im folgenden angegebenen Formeln geben daher manchmal nur die Nominalzusammensetzung einer Probe an. Zur Unterscheidung von röntgenographisch reinen Phasen sind Phasengemische einer bestimmten Nominalzusammensetzung in Anführungsstriche gesetzt.

Die $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{S}_8$ -Phasen wurden über die ternären Nickelverbindungen $\text{Ni}_2\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{S}_8$ hergestellt, aus denen durch mehrstündiges Kochen mit halbkonzentrierter HCl das Nickel vollständig herausgelöst werden konnte (9):



Zunächst werden die Substitutionsversuche an Sulfiden beschrieben, danach die an Telluriden (Die Versuchsnummern beziehen sich auf Abschn. 11.5).

8.2) Substitutionsversuche an Sulfiden mit Chevrelstruktur.

Da bei diesen Versuchen außer Chevrel-Phasen zT auch andere Metallsulfide entstanden sind, erscheint es angebracht, an dieser Stelle, einen kurzen Überblick über Mo -, W - und Nb -Sulfide zu geben.

Trisulfide kennt man von allen drei Metallen. MoS_3 und WS_3 werden bei der thermischen Zersetzung von $(\text{NH}_4)_2\text{MeS}_4$ ($\text{Me} = \text{Mo}, \text{W}$) erhalten und sind röntgenamorph. Beim Erhitzen auf 1000°C zersetzen sie sich zu Mo_2S_3 bzw WS_2 (49). NbS_3 ist aus den Elementen unterhalb

600 °C darstellbar und hat eine dem ZrSe_3 ähnliche Struktur (46).

Die Disulfide MeS_2 (Me = Mo, W, Nb) haben Schichtstrukturen. Dabei ist das Metall in den S-Me-S-Schichten trigonal-prismatisch von Schwefel koordiniert. Wie bei dichten Kugelpackungen können diese MeS_2 -Schichten unterschiedlich gestapelt werden, so daß verschiedene Strukturen entstehen können. Von den theoretisch möglichen Varianten kennt man sowohl beim Mo. und W als auch beim Nb je eine mit hexagonaler und eine mit rhomboedrischer Symmetrie. Benutzt man die bei dichten Packungen übliche Bezeichnung der Anionenschichten mit A, B, C und bezeichnet entsprechende Kationenschichten mit kleinen Buchstaben a, b, c, so läßt sich die Schichtenfolge von rhomboedrischen MoS_2 , WS_2 und NbS_2 folgendermaßen beschreiben: /AbA//BcB//CaC/ (94), die Schwefelatome der nächsten S-Me-S-Schicht liegen also über den Metallatomen der vorhergehenden. In der Literatur werden diese Sulfide oft auch als 3R-MeS₂ bezeichnet, wobei 3 bedeutet, daß die Elementarzelle (in c_{hex} -Richtung) 3 MeS_2 -Schichten enthält, und R für rhomboedrisch steht. 3R-NbS₂ wird nur unterhalb 800 °C erhalten (46), reines 3R-MoS₂ und 3R-WS₂ nur bei Anwendung von hohen Drucken, im Falle von 3R-WS₂ etwa 70 kbar (2000 °C) (95). Bei Temperaturen über 800 °C werden sonst die hexagonalen Schichtsulfide 2H-NbS₂ (46), 2H-MoS₂ und 2H-WS₂ (49) erhalten. Sie unterscheiden sich durch die Folge der MeS_2 -Schichten. Sie ist im 2H-NbS₂ /AcA//BcB/, im 2H-MoS₂ und 2H-WS₂ dagegen /AbA//BaB/ (94).

In die Lücken zwischen den trigonal-prismatischen Schichten können zusätzlich Metallatome eingebaut werden. Beim MoS₂ und WS₂ wurde über den Einbau von Alkali-, Erdalkali, bestimmten Seltenen-Erd-Metallen (96) und Ni und Co (97) berichtet. Besonders gut untersucht sind die Verhältnisse beim 2H-NbS₂. Zusätzliche Nb-Atome in den Oktaederlücken zwischen den NbS₂-Schichten führen zu Sulfiden der Zusammensetzung $\text{Nb}_{1+x}\text{S}_2$ (46); auch Nb₂S₃ hat diese Struktur. Es können aber auch

Alkalimetallatome (98) oder andere Übergangsmetalle, zB Mn, Fe, Co, Ni (59) in diese Lücken eingebaut werden. Ein geordneter Einbau der Metallatome kann dabei zu Überstrukturen führen (59). Cu^+ und Ag^+ besetzen im Cu_xNbS_2 und Ag_xNbS_2 nicht Oktaeder- sondern Tetraederlücken zwischen den NbS_2 -Schichten. Die Schichtenfolge ändert sich dabei vom 2H-NbS_2 -Typ zum 2H-MoS_2 -Typ (99). $\text{Me}_{0,5}\text{NbS}_2$ (Me = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) soll auch mit einer völlig anderen Struktur existieren (100).

Erhitzt man Nb und S im stöchiometrischen Verhältnis 1:1 auf Temperaturen über 850°C und schreckt dann ab, so erhält man Nb_{1-x}S ($0 < x < 0,2$) (46), dessen orthorhombische Struktur sich von der NiAs -Struktur ableitet. Die Metallatome sind allerdings etwas in Richtung der c-Achse verschoben. Verwandt zum NiAs ist auch die (monokline) Struktur von CoMo_2S_4 (101). In einer etwas verzerrten hexagonal dichten Packung von S-Atomen ist jede zweite Schicht von Oktaederlücken vollständig mit Mo-Atomen besetzt, während die Hälfte der Oktaederlücken in den dazwischenliegenden Schichten geordnet mit Co-Atomen besetzt ist. CoMo_2S_4 kann bei 1100°C aus den Elementen erhalten werden.

Im Gegensatz zu Nb_2S_3 , dessen Gitter dem 2H-NbS_2 ähnelt (59), hat Mo_2S_3 (eigentlich $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$ (50) eine völlig andere Struktur (57). Die S-Atome bilden eine etwas verzerrte dichte Packung der Schichtenfolge chh (ABCBCACABABC.....), die Mo-Atome besetzen alle Oktaederlücken zwischen benachbarten h-Schichten und die Hälfte der Oktaederlücken zwischen anderen benachbarten Schichten. Die Mo-Atome sitzen nicht genau in der Mitte der Oktaeder aus Schwefel, so daß Zick-Zack-Ketten aus Mo entstehen (Mo-Abstand = $2,85 \text{ \AA}$). Bis zur Hälfte kann man die Mo-Atome im Mo_2S_3 durch Nb ersetzen, ohne daß sich die Struktur ändert (50).

Im Nb_3S_4 , dessen Metall-Schwefel-Verhältnis dem der Chevrel-Phasen entspricht, besteht das Gitter aus einem, von geräumigen hexagonalen Kanälen durchzogenen, dreidimensionalen Netzwerk ecken- und kantenver-

knüpfter NbS₆-Oktaeder (63).

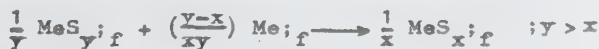
Daneben existieren im Nb-S-System noch Nb₂₁S₈ (46) und die Hochtemperatur-Phase Nb₁₄S₅ (55).

8.2.1) Substitutionsversuche mit Wolfram und dem isoelektronischen Paar "Re-Nb".

Auf den ersten Blick erscheint Wolfram am geeignetsten für Substitutionsversuche. Es hat die gleiche Anzahl von Valenzelektronen wie Molybdän und einen annähernd gleichen Einfachbindungsradius R_1 ($R_1^{\text{Mo}} = 1,296 \text{ \AA}$, $R_1^{\text{W}} = 1,304 \text{ \AA}$ (47)). Erwartungsgemäß sind die mittleren W-W-Abstände in den $(\text{W}_6\text{Hal}_8)^{n+}$ -Komplexen (Hal = Halogen) mit ca 2,64 Å (48) nur geringfügig größer als die Mo-Mo-Abstände in den entsprechenden Molybdänverbindungen (2,62 Å (1)). Daher sollten die Mo₆-Cluster in wolframhaltigen Chevrel-Phasen ähnlich groß sein wie in den unsubstituierten Phasen.

Ein Vergleich des Molybdän-Schwefel- mit dem Wolfram-Schwefel-System zeigt aber wesentliche Unterschiede. Während Mo mit Schwefel vier binäre Sulfide bildet (MoS₃, MoS₂ (49), Mo_{2,06}S₃ (50) und Mo₆S₈ (9)), sind vom Wolfram nur WS₃ und WS₂ (49) bekannt; niedrigere Sulfide, etwa W₂S₃, scheinen nicht stabil zu sein. Der Grund für diese Unterschiede ist wohl in der gegenüber dem Molybdän um ein Drittel höheren Sublimationsenthalpie des Wolframs ($\Delta H_{\text{Subl}}^{\text{Mo}} = 158 \text{ kcal/Mol}$; $\Delta H_{\text{Subl}}^{\text{W}} = 202 \text{ kcal/Mol}$) zu suchen, die die Existenz niedriger Sulfide verhindern kann, wie kurz erläutert werden soll.

Die Bildung eines festen Subsulfides aus einem festen höheren Sulfid und dem Metall kann durch folgende Reaktionsgleichung beschrieben werden:



Vernachlässigt man die Reaktionsentropie (möglich, weil alle Reaktionspartner fest sind), verläuft die Reaktion dann von links nach rechts (d.h., das Subsulfid MeS_x ist dann neben dem festen Metall stabil), wenn die Bildungsenthalpie/Äquivalent von MeS_x ($(1/x)\Delta H^\circ(\text{MeS}_x)$) negativer (dem Betrage nach größer) ist als die von MeS_y ($(1/y)\Delta H^\circ(\text{MeS}_y)$). Die Bildungsenthalpien/Mol (ΔH°) für die oben genannten Sulfide MoS_3 , MoS_2 , Mo_2S_3 , WS_3 und WS_2 sind in Spalte a von Tabelle 5 zusammengestellt (Daten aus 51). Mit der Bildungsenthalpie für einatomigen Schwefel $\Delta H^\circ(\text{S}_1) = 66,7 \text{ kcal/Mol}$ (51) und den Sublimationsenergien der Metalle $\Delta H_{\text{Subl}}^{\text{Me}}$ kann man daraus die Bildungsenthalpien der festen Sulfide aus den Atomen ΔH_A° berechnen, also für die Reaktion:



Die Werte sind in Spalte b der Tabelle 5 aufgeführt und im Diagramm a in Abb. 12 gegen die Zusammensetzung der Sulfide aufgetragen. Für Molybdän ergibt sich eine regelmäßig ansteigende Kurve. Extrapoliert man sie bis zum $\text{MoS}_{1,33}$ ($= \text{Mo}_6\text{S}_8$) und beim Wolfram entsprechend vom WS_2 über das $\text{WS}_{1,5}$ ($= \text{W}_2\text{S}_3$) zum $\text{WS}_{1,33}$ ($= \text{W}_6\text{S}_8$), so erhält man ΔH_A° -Schätzwerte für diese Sulfide. Aus diesen Werten kann man umgekehrt die Bildungsenthalpie/Äquivalent $(1/x)\Delta H^\circ(\text{MeS}_x)$ dieser Sulfide berechnen (Tabelle 5, Spalte c). Die Bildungsenthalpie/Äquivalent ist im Diagramm b in Abb. 12 gegen die Zusammensetzung der Sulfide aufgetragen. Diesmal erhält man einen anderen Kurvenverlauf, die Molybdänkurve knickt beim $\text{MoS}_{1,5}$ (Mo_2S_3), die Wolframkurve beim WS_2 bereits ab, Mo_2S_3 und WS_2 sollten also die neben den Metallen stabilen Sulfide sein. Weiter kann man dem Diagramm b entnehmen, daß MoS_2 mit überschüssigem Mo zu Mo_2S_3 reagieren sollte, während Mo_6S_8 beim Erhitzen in Mo und Mo_2S_3 disproportionieren wird. Die Literatur bestätigt dies. Mo_6S_8 ist thermodynamisch

Tabelle 5 Standardbildungsenthalpien ΔH° (a), Bildungsenthalpien der festen Sulfide MeS_x aus den Atomen ΔH_A° (b) und Bildungsenthalpien/Äquivalent $(1/x)\Delta H^\circ(\text{MeS}_x)$ binärer Mo- und W-Sulfide.

Substanz	(a) $\Delta H^\circ(51)$ [kcal/Mol]	(b) ΔH_A° [kcal/Äqu]	(c) $(1/x)\Delta H^\circ(\text{MeS}_x)$ [kcal/Äqu]
MoS_3	-74	-144	-24,7
MoS_2	-66	-179	-33,0
$\text{MoS}_{1,5}$	-50 ⁺	-205	-33,33
$\text{MoS}_{1,33}$		-212 ⁺⁺	-26,5
WS_3	-70	-157	-23,3
WS_2	-62	-199	-31,0
$\text{WS}_{1,5}$		-222 ⁺⁺	-20,6
$\text{WS}_{1,33}$		-228 ⁺⁺	-9,4

⁺) = $1/2 \Delta H^\circ(\text{Mo}_2\text{S}_3)$

⁺⁺) extrapoliert

nicht stabil und kann nicht durch Erhitzen einer stöchiometrischen Mischung der Elemente dargestellt werden. Ein solcher Versuch ergibt ein Gemisch aus Mo und Mo_2S_3 (9), wie man nach dem Diagramm erwarten würde.

Beim Wolfram sollte infolge der höheren Sublimationsenergie bereits ein Sulfid der Zusammensetzung W_2S_3 und erst recht W_6S_8 nicht mehr stabil sein, und entsprechende Mischungen sollten beim Sintern ein Gemenge aus W und WS_2 ergeben. Dies wird durch die Versuche V 1,2,3 bestätigt. In ihnen wurden Mischungen aus W, Mo und S mit den Stöchiometrien W_6S_8 , $\text{W}_4\text{Mo}_2\text{S}_8$ und $\text{W}_2\text{Mo}_4\text{S}_8$ bei Temperaturen zwischen 1100 und 1200 °C umgesetzt. Es wurden nur Gemische aus Wolfram und einem Schichtsulfid ($\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$) erhalten.

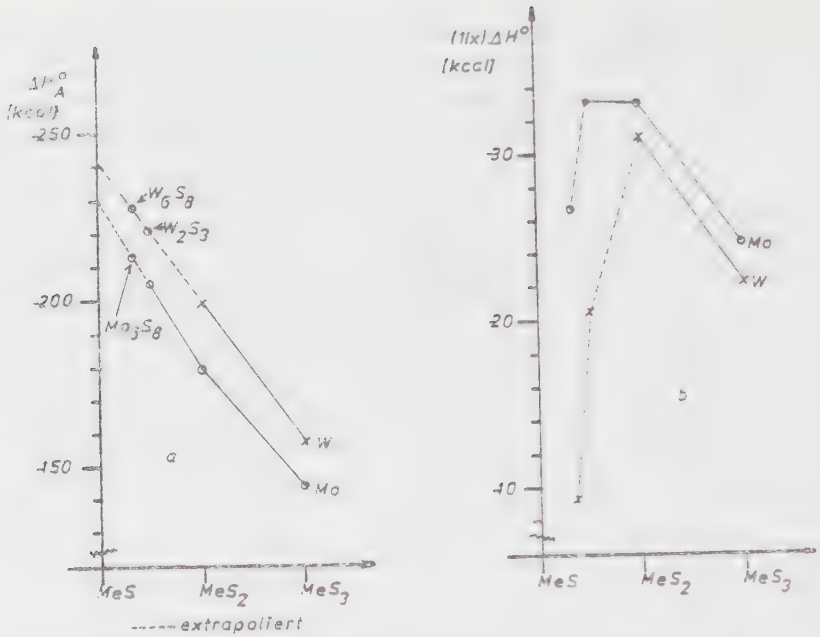
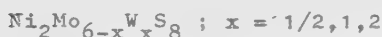
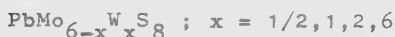


Abb. 12 (a) Bildungsenthalpien von MeS_x ; f aus den Atomen ΔH_A^0 gegen die Zusammensetzung der Sulfide, bezogen auf 1 Äquivalent (s. Text)
 (b) Bildungsenthalpien/Äquivalent $(1/x)\Delta H^0$ von MeS_x gegen die Zusammensetzung der Sulfide (s. Text).

Im Falle ternärer ($\text{M}_y\text{W}_6\text{S}_8$) und quaternärer ($\text{M}_y\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x\text{S}_8$) Phasen waren Abschätzungen der Stabilität nicht möglich, weil entsprechende Daten fehlten. Es gibt zwar eine Reihe von Arbeiten über Phasenbeziehungen in solchen Systemen (52, 53, 54), doch diese erstrecken sich nur auf den geochemisch interessanten Temperaturbereich ($<1000^\circ\text{C}$). Dabei wurden im System $\text{Zn}, \text{Mo}, \text{W}, \text{S}$ zB keine Hinweise auf die Existenz einer dieser Phasen gefunden.

Trotz einer gewissen Skepsis gab die thermodynamische Stabilität ternärer sulfidischer Chevrel-Phasen schließlich den Ausschlag, weitere Substitutionsversuche mit Wolfram zu unternehmen.

Dazu wurden stöchiometrische Gemische der Elemente mit folgender Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 1150 °C und 1250 °C zur Reaktion gebracht:



Da die Gitterkonstanten von Chevrel-Phasen oftmals von den Herstellungsbedingungen abhängen, wurden die beiden unsubstituierten Phasen PbMo_6S_8 und $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ zur Kontrolle unter gleichen Bedingungen dargestellt.

Die Reaktionszeiten bei den einzelnen Versuchen waren, sieht man einmal vom " PbW_6S_8 " (168 h; V 14) ab, relativ lang und betrugen im Falle des " PbMo_5WS_8 " 1344 h (V 16, V 16a), bei den übrigen Bleiversuchen bis zu 672 h (V 11, 12, 13, 15, 17). Die Nickelphasen wurden 336 h gesintert (V 23, 24, 25, 26).

Ein Einbau von Wolfram konnte weder im PbMo_6S_8 noch im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ festgestellt werden. Nur die beiden Mutterphasen wurden rein erhalten. Schon die Substitution von 0,5 Teilen Mo durch W führte in beiden Fällen zur Bildung eines Schichtsulfides als Nebenphase ($(\text{Mo}, \text{W})\text{S}_2$ bzw. WS_2). Von diesem entstand um so mehr, je höher der Wolframanteil am Ausgangsgemisch war. Bei höheren Wolframkonzentrationen setzte sich zumindest ein Teil des Wolframs gar nicht mehr um. Zur Illustration sind in Abb. 13 die Diffraktogramme von PbMo_6S_8 , " $\text{PbMo}_{5,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_8$ " und " PbMo_5WS_8 " abgebildet. Man kann deutlich sehen, wie mit steigendem Wolframgehalt sowohl die Intensität des 002-Reflexes des Schichtsulfides ($d \sim 6,15 \text{ \AA}$) als auch die des 110-Reflexes von Wolfram zunimmt. In Tabelle 6 sind die Ergebnisse der Auswertung der Pulverdiffraktogramme von den Produkten der oben genannten Versuche zusammengestellt. Aus der letzten Spalte von Tabelle 6

Tabelle 6

Gitterkonstanten $a_{\text{hex}}^{\text{Ch}}$, $c_{\text{hex}}^{\text{Ch}}$ der in den Versuchen V 5, 15, 16a, 17, 14, 26, 23, 24, 25 entstandenen Chevrel-Phase; die Nebenprodukte und die Intensitäten des jeweils stärksten Röntgenreflexes der Nebenphasen-Substanz, bezogen auf den 101-Reflex der Chevrel-Phase.

Substanz	$a_{\text{hex}}^{\text{Ch}}$ [Å]	$c_{\text{hex}}^{\text{Ch}}$ [Å]	Neben- produkte	I_{101}^{Ch}	$I_{002}^{(\text{Mo,W})\text{S}_2}$	I_{110}^{W}
PbMo_6S_8 ⁺	9,19	11,46				
" $\text{PbMo}_{5,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_8$ "	9,22	11,47	(Mo,W) S_2 , W	1	0,66	0,14
" PbMo_5WS_8 "	9,21	11,47	(Mo,W) S_2 , W	1	2,63	1,84
" $\text{PbMo}_4\text{W}_2\text{S}_8$ "	9,21	11,46	(Mo,W) S_2 , W	1"	7,38	7,21
" PbW_6S_8 "	-	-	WS_2 , W; Pb			
$\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ⁺⁺	9,49	10,25				
" $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_8$ "	9,52	10,23	(Mo,W) S_2 , W	1	0,07	+++
" $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{WS}_8$ "	9,49	10,21	(Mo,W) S_2 , W	1	0,33	+++
" $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{W}_2\text{S}_8$ "	9,46	10,21	(Mo,W) S_2 , W	1	15	+++

+ Daten von V 5

++ Daten von V 26

+++ fällt mit 311-Reflex von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ zusammen. Auf eine quantitative Auswertung wurde daher verzichtet.

kann man entnehmen, daß sich der oben beschriebene Trend beim " $\text{PbMo}_4\text{W}_2\text{S}_8$ " weiter fortsetzt. Beim Sintern eines Gemisches aus PbS , W und S entstand überhaupt kein Produkt mehr mit Chevrel-Struktur, sondern nur ein Gemisch aus W und WS_2 . Pb und PbS sublimierten zur etwas kälteren Ampullenspitze.

Über die Zusammensetzung der Schichtsulfide kann man auf Grund der wenig unterschiedlichen Zellkonstanten von MoS_2 (a_{hex} : 3,1604 Å, c_{hex} : 12,2955 Å (66)) und WS_2 (a_{hex} : 3,154 Å, c_{hex} : 12,362 Å (66)) und der vollkommenen Mischkristallbildung zwischen beiden

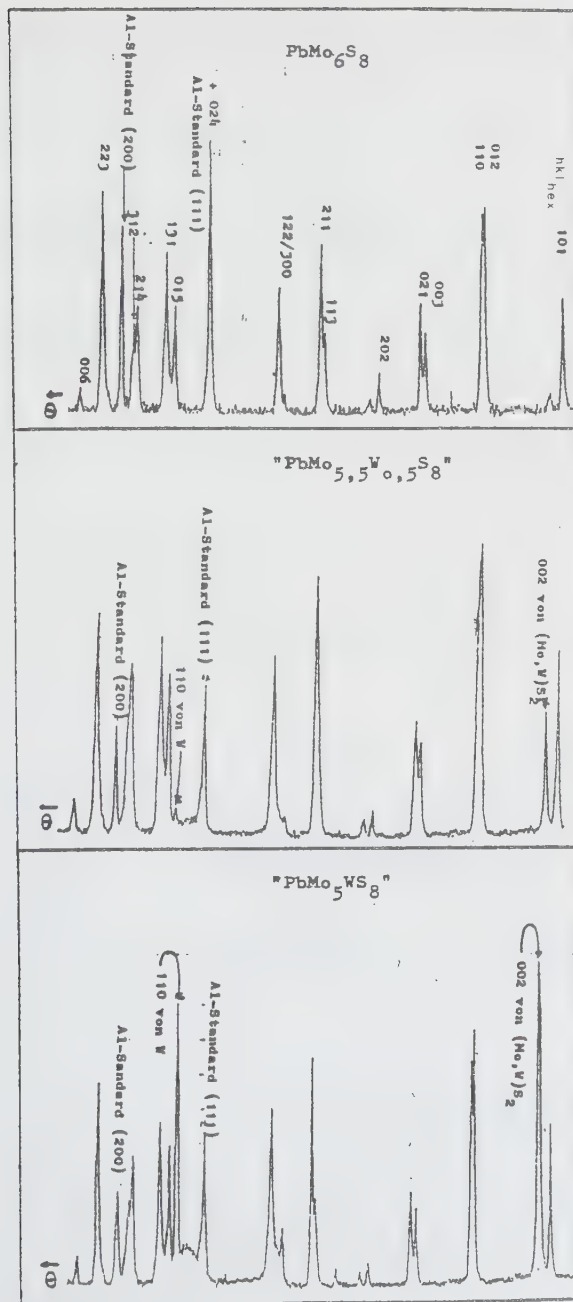


Abb. 12

Pulverdiffraktogramme von PbMo_6S_8 ,
" $\text{PbMo}_{5.5}\text{W}_{0.5}\text{S}_8$ " und " PbMo_5WS_8 " ($\text{CuK}\alpha$).

Phasen keine genaue Aussage machen. Eine Least-Squares-Verfeinerung der Gitterkonstanten des Schichtsulfides im " $\text{PbMo}_4\text{W}_2\text{S}_8$ " ergab die Werte $a_{\text{hex}} : 3,15 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} : 12,32 \text{ \AA}$ während im Falle des " PbW_6S_8 ", also für reines WS_2 , folgende Gitterkonstanten gefunden wurden: $a_{\text{hex}} : 3,16 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} : 12,37 \text{ \AA}$. Vergleicht man dies mit den oben aufgeführten Literaturwerten von MoS_2 und WS_2 , sieht man, daß W praktisch nicht reagiert, solange die Ausgangsmischungen Mo enthalten, und das Schichtsulfid in diesen Fällen wohl reines MoS_2 ist. Das wäre im Einklang mit der Tatsache, daß W eine viel geringere Affinität zu S hat als Mo (79). Daß sich neben der Chevrel-Phase MoS_2 bildet, muß als Folge des Schwefelüberschusses der verbleibenden M, Mo, S-Gemische gegenüber der Nominalzusammensetzung $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ der Chevrel-Phase interpretiert werden. Ein Schwefelüberschuß sollte gemäß dem Phasendiagramm in Abb. 14, das die Phasenrelationen in $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ -Proben bei 1100°C und variablen Pb- und S-Gehalten zeigt, zur Bildung von MoS_2 neben PbMo_6S_8 führen (40).

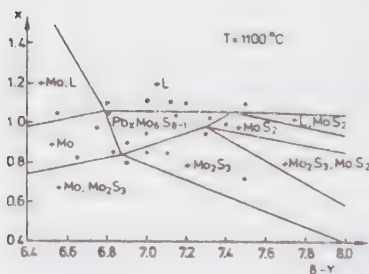


Abb. 14 Phasenbeziehungen
in $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ -
Proben (40).

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die zusätzlichen Bindungen zwischen dem ternären Metall M und dem S, die die $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Phasen (im Gegensatz zu Mo_6S_8) gegenüber Mo_2S_3 stabil machen, im Falle des Wolframs nicht zur Stabilisierung eines entsprechenden ternären bzw. quarternären Subsulfides ausreichen.

Erwähnt sei noch, daß sich auch kein

$\text{Ni}_2\text{Nb}_3\text{Re}_3\text{S}_8$ mit Chevrel-Struktur bildet, eine Substitution des Mo_6 -Clusters durch den isoelektronischen Nb_3Re_3 -Cluster also auch nicht möglich ist (V 27). Dies

ist deshalb bemerkenswert, weil sowohl Chevrel-Phasen mit gemischtem Mo, Re-Cluster (14) als auch mit gemischtem Mo, Nb-Cluster (s. nächsten Abschnitt) stabil sind.

8.2.2) Substitutionsversuche mit Niob.

8.2.2.1) Versuche zur Darstellung einer ternären Chevrel-Phase NbMo_6S_8 .

Vor Substitutionsversuchen mit Nb wurde untersucht, ob Nb geeignet ist, als ternäre Komponente eine Chevrel-Phase der Zusammensetzung NbMo_6S_8 zu stabilisieren, da man in der Literatur keine genauen Angaben darüber findet.

Kein Hinweis auf die Existenz dieser Phase wurde gefunden. Das Sintern einer entsprechenden stöchiometrischen Mischung der Elemente (V 28) führte zu einem Gemisch aus unumgesetzten Mo und einem monoklin kristallisierendem, mit $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$ (57) isomorphen Produkt. Aus dem Pulverdiffraktogramm ergaben sich folgende Gitterkonstanten: $a = 6,096 \text{ \AA}$, $b = 3,233 \text{ \AA}$, $c = 8,64 \text{ \AA}$, $\beta = 102,8^\circ$ und ein Zellvolumen $V = 166,3 \text{ \AA}^3$. Die Werte liegen zwischen den Literaturwerten von $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$ und $(\text{Mo}_{0,5}, \text{Nb}_{0,5})_{2,06}\text{S}_3$ ($a = 6,092 \text{ \AA}$, $b = 3,208 \text{ \AA}$, $c = 8,633 \text{ \AA}$, $\beta = 102,43^\circ$; $V = 164,8 \text{ \AA}^3$ bzw. $a = 6,125 \text{ \AA}$, $b = 3,298 \text{ \AA}$, $c = 8,692 \text{ \AA}$, $\beta = 102,67^\circ$; $V = 171,3 \text{ \AA}^3$ (50)), wie man es auch erwartet hätte, da diese Phase das Nb enthält. Auf Grund der geringen Phasenbreite von $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$ (50) sollte die Zusammensetzung der Phase etwa $(\text{Mo}_{0,8}, \text{Nb}_{0,2})_{2,06}\text{S}_3$ sein. Versuche, durch Tempern von Mischungen aus Nb und vorher hergestelltem Mo_6S_8 eine $\text{Nb}_x\text{Mo}_{6-x}\text{S}_8$ -Phase durch Eindiffundieren von Nb in das Mo_6S_8 -Gitter zu erhalten, brachten ebenfalls kein positives Ergebnis. Bei einer Versuchstemperatur von 400°C konnte überhaupt keine Reaktion festgestellt werden (V 29), bei 850°C wurde wiederum ein Gemenge von Molybdän und $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ erhalten (V 30).

Die Erklärung dafür, daß sich kein $\text{Nb}_x\text{Mo}_{6-x}\text{S}_8$ mit Chevrel-Struktur bildet, dürfte in der Tatsache zu suchen sein, daß Nb praktisch keine Kationen bilden und daher die Phasen nicht durch einen Elektronentransfer zum Mo_6 -Cluster stabilisieren kann, wie dies andere Metalle tun. Dieses Ergebnis ist für die Interpretation der im folgenden beschriebenen Substitutionsversuche mit Nb von Bedeutung. Man muß nämlich bei Chevrel-Phasen, die Nb enthalten, nicht damit rechnen, daß ein Großteil des Niobs als ternäres Metall ins Gitter der Chevrel-Phase eingebaut ist. Allenfalls möglich wäre, daß kleine Mengen von Nb zusätzlich Metallplätze in ternären (d.h., durch ein anderes Metallatom stabilisierten) Chevrel-Phasen besetzen.

8.2.2.2) Versuche zur Substitution von Molybdän durch Niob im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$

Durch Sintern (336 h, 1100°C) von entsprechenden Gemischen der Elemente wurden $\text{Ni}_2\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ -Proben mit $x = 0, 1/2, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ hergestellt.

Bei der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ am einen Ende und $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Nb}_4\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8$ am anderen Ende der Mischungsreihe wurden einphasige Produkte erhalten.

Die Guinierdiagramme der ersten beiden Verbindungen konnten, wie üblich, hexagonal (rhomboedrisch) indiziert werden. Es ergaben sich die in Tabelle 7 aufgeführten Gitterparameter.

Tabelle 7 Gitterkonstanten von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$.

Substanz	(Vers.-Nr.)	a_{hex} [Å]	c_{hex} [Å]	a_{rh} [Å]	α_{rh} [°]	v_{rh} [Å ³]
$\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$	V 49	9,500	10,217	6,456	94,74	266,2
$\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$	V 48	9,506	10,238	6,462	94,71	266,7

Dagegen zeigte das Guinierdiagramm von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ (V 46) zwar Ähnlichkeit mit dem von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, es war jedoch eine bedeutend höhere Zahl von Reflexen vorhanden. Außer zwei sehr schwachen Reflexen ($I/I_0 < 1\%$) konnten alle auf Grund einer triklinen (pseudorhomboedrischen) Elementarzelle mit folgenden Gitterkonstanten indiziert werden :

Tabelle 8 Gitterkonstanten von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\alpha [^\circ]$	$\beta [^\circ]$	$\gamma [^\circ]$
6,875	6,479	6,448	95,02	94,49	92,19

Das Volumen der Elementarzelle von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ ist mit $284,9 \text{ Å}^3$ um ca 7% größer als das von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($V_{\text{rh}} = 266,2 \text{ Å}^3$). In Tabelle 9, A sind die beobachteten und berechneten d-Werte von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ und die beobachtete rel. Intensität der einzelnen Röntgenreflexe aufgeführt.

Bei einem Mo/Nb-Verhältnis von 2:1 und 1:1 wurden keine homogenen Produkte erhalten. Die Guinieraufnahme von " $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " (V 47) zeigt neben den Reflexen der triklinen $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ -Phase Linien, die von einem Niobschichtsulfid herrühren (Tabelle 9, B). Die rel. Intensität dieser Reflexe ist beim " $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ " (V 37) noch höher (Diffraktometerdaten in Tabelle 9, C) d.h., daß auch der Anteil des Schichtsulfides gestiegen ist. So beträgt das Intensitätsverhältnis zwischen dem 002-Reflex des Schichtsulfides ($d \sim 6,07 \text{ Å}$) und dem 100-Reflex von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ ($d \sim 6,88 \text{ Å}$) beim " $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " 1, beim " $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ " dagegen schon 2,5. Bei einer Nominalzusammensetzung der Proben von $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Nb}_4\text{S}_8$ (V 35) und $\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8$ (V 33) entstand schließlich nur noch dieses Schichtsulfid.

Tabelle 9

Prüferdaten von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$, " $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " und " $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ ".

I/I_0 = beobachtete Intensitäten (aus Pulverdiffraktogramm); d-Werte in Å (beim $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$, " $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " aus Guinier-Aufnahmen, beim " $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ " aus Diffraktometermessung bestimmt).

⁺) Koinzidenz mit Al-Standard (111-Reflex),

⁺⁺) Koinzidenz mit Al-Standard (200-Reflex), daher keine (⁺⁺) oder keine genaue (⁺) Intensitätsbestimmung möglich.

Ganz rechts Indizierung der Reflexe, die dem Schichtsulfid $\text{Ni}_2\text{Nb}_{1,5}\text{S}_2$ zugeordnet wurden (s. Text).

A					B		C				
$\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$					$\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$		$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$		$\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{S}_2$		
I/I_0	d_{obs}	h k l	d_{cal}		I/I_0	d_{obs}	I/I_0	d_{obs}	h k l	d_{cal}	
48	6,884	1 0 0	6,847		39	6,884	12	6,874			
100	6,417	0 1 0	6,447		78	6,430	32	6,417			
		0 0 1	6,401								
					39	6,070	31	6,053	0 0 2	6,069	
10	4,763	0 1 1	4,764		14	4,770	11	4,762			
25	4,592	1 1 0	4,591		7	4,576	5	4,571			
<1	4,495	1 0 1	4,495		<1	4,495	-	-			
2	4,351	0 1 1	4,349		4	4,345	-	-			
<1	3,910	1 1 1	3,861		<1	3,903	-	-			
<1	3,821	1 1 1	3,824		<1	3,818	-	-			
11	3,410	2 0 0	3,423		12	3,407	5	3,394			
					12	3,322	8	3,319	1 0 3	3,303	
	3,230	0 2 0	3,224								
7	3,212	0 0 2	3,201		6	3,224	5	3,224			
1	3,118	2 0 1	3,127		<1	3,113	<1	3,115			
5	3,088	2 1 0	3,082		1	3,083	2	3,075			
<1	3,054	-	-			3,047	-	-			
					9	3,030	12	3,020	0 0 4	3,034	
3	3,003	1 0 2	2,995		-	-	-	-			
		0 2 1	2,990								
14	2,984	0 1 2	2,976		32	2,979	6	2,977			
		1 2 0	2,969								
		2 1 0	2,968								

Tabelle 9, Fortsetzung

A				B		C			
$\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$				$\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$		$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$		$\text{Ni}_{10}\text{Nb}_{15}\text{S}_{20}$	
I/I ₀	d _{obs}	h k l	d _{cal}	I/I ₀	d _{obs}	I/I ₀	d _{obs}	h k l	d _{cal}
1	2,858	1 2 0	2,867	42	2,856	16	2,859	2 0 0	2,859
4	2,840	2 1 $\bar{1}$	2,817	-	-	-	-		
1	2,782	1 1 $\bar{2}$	2,786	16	2,779	8	2,780	2 0 1	2,783
	2,772	0 1 2	2,768						
3	2,747	2 $\bar{1}$ 1	2,744	-	-	-	-		
		1 $\bar{2}$ 1	2,744						
37	2,678	1 $\bar{1}$ 2	2,676	41	2,662	14	2,660		
<1	2,605	-	-	<1	2,603	-	-		
2	2,586	2 1 1	2,584	34	2,583	30	2,586	2 0 2	2,586
<1	2,548	-	-	2	2,344	-	-		
-	-	1 2 1	2,511	1	2,498	-	-		
		1 1 2	2,489						
15	2,441	2 0 2	2,444	21	2,436	11	2,424		
-	-	2 2 0	2,402	-	-	<1	2,395		
6 ⁺	2,379	0 2 2	2,382	13 ⁺	2,376	10 ⁺	2,374		
1 ⁺	2,312	2 1 $\bar{2}$	2,310	41 ⁺	2,309	41 ⁺	2,312		
1	2,299	2 2 0	2,295	41	2,297	41	2,300		
41	2,281	3 0 0	2,282	41	2,279	41	2,283		
1	2,258	2 $\bar{2}$ 1	2,256	41	2,255	5	2,259		
		2 1 2	2,255						
67	2,230	1 $\bar{2}$ 2	2,231	68	2,228	35	2,231		
-	-	3 0 1	2,208	41	2,204	-	-		
41	2,187	2 $\bar{1}$ 2	2,187	41	2,185	41	2,181		
		3 1 0	2,183						
41	2,173	0 2 2	2,175	8	2,168	2	2,166		
4	2,140	0 0 3	2,134		2,137		2,132		
41	2,108	3 1 1	2,097	41	2,096	-	-		
	2,086	1 0 3	2,086		2,091				
28	2,081	2 2 1	2,083	100	2,083	100	2,081	2 0 4	2,081
		0 1 3	2,083		2,077				
		3 1 $\bar{1}$	2,081						
		1 3 0	2,078						
1	2,061	2 1 2	2,063	41	2,061	41	2,063		
		1 3 0	2,024	- ⁺⁺	2,020	- ⁺⁺	2,029	0 0 6	2,022
- ⁺⁺	2,021	1 2 2	2,023						

— 223 —

A				B				C							
$\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$				$^{\text{a}}\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_2\text{S}_5$				$^{\text{b}}\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_6$				$^{\text{c}}\text{Ni}_3\text{O}_3\text{Nb}_3\text{O}_3\text{S}_2$			
I/I_0	d_{obs}	hkl	d_{cal}	I/I_0	d_{obs}	I/I_0	d_{obs}	hkl	d_{cal}	I/I_0	d_{obs}	hkl	d_{cal}		
-	-	1 3 $\bar{1}$	1,994	- ⁺⁺	1,995	-	-								
-	-	1 0 3	1,991												
27	$\begin{cases} 1,984 \\ 1,975 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 3 1 \\ 2 2 \bar{2} \end{cases}$	$\begin{cases} 1,984 \\ 1,981 \\ 1,973 \end{cases}$	35	$\begin{cases} 1,985 \\ 1,977 \end{cases}$	21	$\begin{cases} 1,983 \\ 1,977 \end{cases}$								
50	$\begin{cases} 1,945 \\ 1,931 \end{cases}$	$\begin{cases} \bar{1} 1 3 \\ \bar{1} 3 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,943 \\ 1,941 \\ 1,935 \end{cases}$	65	$\begin{cases} 1,946 \\ 1,934 \\ 1,929 \end{cases}$	62	$\begin{cases} 1,947 \\ 1,931 \end{cases}$	1 1 5	1,955						
4	1,912	$\bar{2} 2 2$	1,912	2	1,915	-	-								
<1	1,874	1 3 1	1,872	-	-	-	-								
10	1,860	$\begin{cases} 0 \bar{3} 2 \\ 3 1 \bar{2} \\ 0 \bar{2} 3 \\ \bar{2} 3 0 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,864 \\ 1,862 \\ 1,859 \\ 1,858 \end{cases}$	14	1,857	4	1,857								
-	-	1 1 3	1,852	<1	1,852	<1	1,850	2 0 5	1,850						
<1	1,832	$\begin{cases} 2 1 \bar{3} \\ \bar{3} 2 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,833 \\ 1,832 \end{cases}$	<1	1,831	<1	1,829								
7	1,796	1 $\bar{3}$ 2	1,795	3	1,797	1	1,796								
22	1,773	$\begin{cases} 2 3 \bar{1} \\ 1 \bar{2} 3 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,774 \\ 1,774 \end{cases}$	21	1,772	9	1,773								
1	1,763	3 $\bar{1}$ 2	1,764	-	-	-	-								
11	$\begin{cases} 1,709 \\ 1,704 \end{cases}$	$\begin{cases} 0 2 3 \\ 3 2 1 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,709 \\ 1,702 \end{cases}$	18	$\begin{cases} 1,711 \\ 1,704 \end{cases}$	2	1,706								
-	-			45	$\begin{cases} 1,653 \\ 1,650 \end{cases}$	42	1,651	2 0 6	1,651						
1	1,649	$\bar{3} 2 2$	1,647					2 2 0	1,650						
cut off															

Die Pulverdaten von $\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8$ sind in Tabelle 10, A, die Gitterkonstanten aller in den obengenannten Proben enthaltenen Niobschichtsulfide in Tabelle 11 aufgeführt.

Tabelle 10 Pulverdaten von $\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8$ vor (A) und nach der Behandlung mit kochender HCl (d-Werte in Å).

<u>A :</u> $\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8$					<u>B :</u> $\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8$, in HCl gekocht				
I/I_0	d_{obs}	h k l	d_{cal}		I/I_0	d_{obs}			
34	6,121	0 0 2	6,149		31	6,171			
3	5,684	1 0 0	5,727		4	5,701			
2	5,142	1 0 1	5,192		-	-			
8	3,336	1 0 3	3,333		12	3,336			
8	3,085	0 0 4	3,074		8	3,090			
49	2,858	2 0 0	2,864		42	2,860			
17	2,788	2 0 1	2,789		22	2,790			
31	2,596	2 0 2	2,596		33	2,599			
3	2,134	2 1 1	2,132		-	-			
100	2,101	2 0 4	2,095		100	2,101			
29	2,053	0 0 6	2,050		19	2,054			
5	1,979	1 1 5	1,973		4	1,974			
7	1,675	1 0 7	1,680		8	1,677			
40	1,652	2 2 0	1,653		26	1,652			

Vergleicht man die Gitterkonstanten der Schichtsulfide mit den Literaturwerten von 2H-NbS_2 ($a_{\text{hex}} = 3,31 \text{ Å}$, $c_{\text{hex}} = 11,89 \text{ Å}$ (64)), so fällt zunächst auf, daß die c_{hex} -Achsen deutlich länger sind als im NbS_2 . Dies zeigt, daß zusätzlich Metallatome in Oktaederlücken zwischen den trigonal-prismatischen NbS_2 -Schichten eingebaut sein müssen. Dies macht ein Vergleich mit den Gitterparametern von $\text{Nb}_{1,43}\text{S}_2$ (64)

deutlich, in dem etwa $1/3$ der Nb-Atome Oktaederlücken zwischen den NbS_2 -Schichten besetzt. Sie betragen: $a_{\text{hex}} = 3,31 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 12,65 \text{ \AA}$.

Tabelle 11

Nominalzusammensetzung der Probe/Formel des darin enthaltenen Schichtsulfides	Gitterkonstanten des Schichtsulfides	
	a_{hex} [Å]	c_{hex} [Å]
" $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " / $(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{NbS}_2$	6,602 $2 \times 3,301$	12,13
" $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ " / $(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{NbS}_2$	6,600 $2 \times 3,300$	12,13
$\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Nb}_4\text{S}_8 =$ $(\text{Ni}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{NbS}_2$	6,60 $2 \times 3,30$	12,19
$\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8 =$ $(\text{Ni}_{0,5}(\text{Mo},\text{Nb})_{0,5})\text{NbS}_2$	6,61 $2 \times 3,305$	12,30
2H-NbS_2	3,31	11,89

Schwache, zusätzliche Reflexe der entstandenen Schichtsulfide lassen sich hexagonal indizieren, wenn man statt der normalen 2H-NbS_2 -Struktur eine Überstruktur mit $a_{\text{hex}} = 2a_{\text{NbS}_2}$ annimmt. (Möglich ist auch eine orthorhombische Indizierung mit $a = a_{\text{NbS}_2}$, $b = \sqrt{3}a_{\text{NbS}_2}$, $c = c_{\text{hex}}$, beide Indizierungen sind gleichwertig). Dies deutet auf einen geordneten Einbau der Metallatome in die Lücken zwischen den NbS_2 -Schichten hin und könnte beim $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Nb}_4\text{S}_8$ ($4 (\text{Ni}_{0,5}\text{Mo}_{0,5})\text{NbS}_2$) durch eine abwechselnde Besetzung der Oktaederlücken mit Ni- bzw Mo-Atomen erklärt werden, wie dies in Abb. 15 dargestellt ist. Das gleiche gilt für $\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8$ ($4 (\text{Ni}_{0,5}(\text{Mo},\text{Nb})_{0,5})\text{NbS}_2$), da sich Mo und Nb wegen ihrer fast gleichen Elektronenzahl röntgeno-

graphisch hier nicht unterscheiden. Nimmt man im Falle von " $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " und " $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ " an, daß alles Mo in den Mischungen zu $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ reagiert, alles überschüssige Ni und Nb und der restliche Schwefel aber zu dem als Nebenprodukt gefundenen Schichtsulfid, so sollte dies eine analoge Zusammensetzung, nämlich $(\text{Ni}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{NbS}_2$, haben.



Eine Überstruktur des Schichtsulfides kann jedoch wegen der insgesamt niederen Intensität seiner Röntgenlinien im Guinierdiagramm der beiden Phasengemische nicht mehr sicher identifiziert werden.

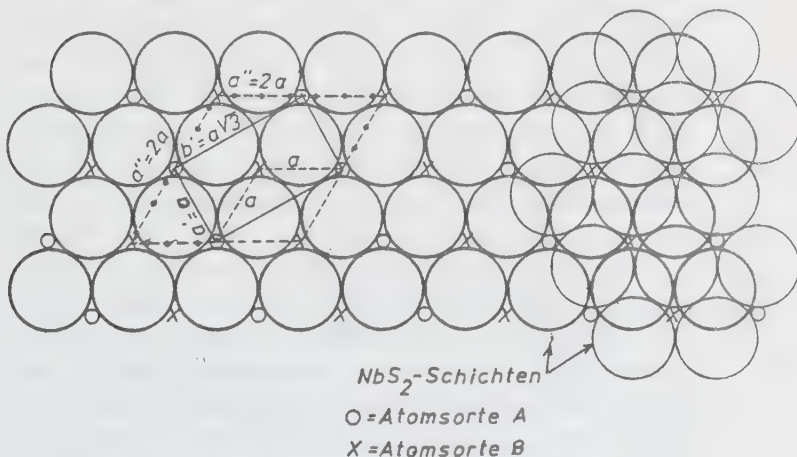


Abb. 15 Das Entstehen einer hexagonalen ($a_{\text{hex}} = 2a_{\text{NbS}_2}$) bzw. einer orthorhombischen ($a = a_{\text{NbS}_2}$, $b = \sqrt{3}a_{\text{NbS}_2}$) Überstruktur durch geordneten Einbau zweier Metallsorten A und B in die Oktaederlücken des NbS_2 .

Die M_xNbS_2 -Phasen erwiesen sich als salzsäure-resistent (vergl. auch (65)). Ein Pulverdiffraktogramm, das von $Ni_2MoNb_5S_8$ nach einer mehrstündigen Behandlung mit kochender, halbkonzentrierter HCl aufgenommen wurde, zeigte keinerlei Unterschiede gegenüber vorher (Zum Vergleich sind die Daten in Tabelle 10, B mit aufgeführt).

In der HCl-Lösung konnte kein Nickel nachgewiesen werden. Während dies auch beim " $Ni_2Mo_2Nb_4S_8$ " der Fall war, ließen sich aus " $Ni_2Mo_3Nb_3S_8$ " und " $Ni_2Mo_4Nb_2S_8$ " 59,2% bzw. 79,5% des Nickels, aus $Ni_2Mo_5NbS_8$ und $Ni_2Mo_{5,5}Nb_{0,5}S_8$ dagegen, analog zum $Ni_2Mo_6S_8$ (9), alles eingesetzte Nickel mit halbkonzentrierter HCl herauslösen. Diese Analysenergebnisse bestätigen die oben gemachte Annahme, daß bis zum " $Ni_2Mo_3Nb_3S_8$ " das Mo quantitativ zu $Ni_2Mo_5NbS_8$ reagiert. Gemäß den Reaktionsgleichungen auf S. 55 lägen nämlich im " $Ni_2Mo_3Nb_3S_8$ " 60%, im " $Ni_2Mo_4Nb_2S_8$ " 80% des Gesamtnickels in Form der $Ni_2Mo_5NbS_8$ -Phase vor, aus der es mit HCl vollständig entfernt werden kann, während der Rest des Nickels in ein, dem $Ni_2MoNb_5S_8$ analoges, ternäres Niobschichtsulfid eingebaut ist, das HCl-beständig ist, und daher bei der Analyse nicht gefunden wird.

Ein qualitativer Nb-Nachweis in der HCl-Lösung (66) war bei allen Proben negativ.

Ebenso, wie beim Angriff halbkonzentrierter HCl auf $Ni_2Mo_6S_8$ die binäre Chevrel-Phase Mo_6S_8 gebildet wird (9), entstanden aus $Ni_2Mo_{5,5}Nb_{0,5}S_8$ und $Ni_2Mo_5NbS_8$ die Sulfide $Mo_{5,5}Nb_{0,5}S_8$ (V 51) und Mo_5NbS_8 (V 52). $Mo_{5,5}Nb_{0,5}S_8$ ist isomorph mit Mo_6S_8 (Raumgruppe $R\bar{3}$ (9)). Es hat ein etwas größeres Zellvolumen ($266,6 \text{ \AA}^3$ gegenüber $264,6 \text{ \AA}^3$). Mo_5NbS_8 , das aus dem triklinen $Ni_2Mo_5NbS_8$ dargestellt wurde, hat ebenfalls eine triklin Elementarzelle. Ihr Volumen ist mit $282,3 \text{ \AA}^3$ bedeutend größer als das der Zelle von Mo_6S_8 . In Tabelle 12 sind die Gitterkonstanten der drei Sulfide, in Tabelle 13

die Pulverdaten von Mo_5NbS_8 aufgeführt.

Tabelle 12 Gitterkonstanten von Mo_6S_8 (V 50),
 $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ (V 51) und Mo_5NbS_8 (V 52).

	Mo_6S_8	$\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$	Mo_5NbS_8
a_{hex} [Å]	9,182	9,202	-
c_{hex} [Å]	10,873	10,904	-
a_{rh} [Å]	6,422	6,437	-
α_{rh} [°]	91,27	91,25	-
v_{rh} [Å ³]	264,6	266,6	-
a [Å]			6,85
b [Å]			6,61
c [Å]			6,43
α [°]			90,66
β [°]			91,87
γ [°]			95,81
v [Å ³]			289,3

Die drei Sulfide Mo_6S_8 , $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und Mo_5NbS_8 sind in ihrer thermischen Stabilität vergleichbar. Wurden sie in einer evakuierten Quarzampulle auf 1000 °C erhitzt, zerfielen sie innerhalb einiger Stunden vollständig zu Mo und $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$ bzw. $(\text{Mo},\text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ (V 54, 55, 56). Diese Reaktion ist bisher nur vom Mo_6S_8 beschrieben (9). Chevrel-Phasen mit einer höheren Valenzelektronenkonzentration (VEK, Def. s. Abschn. 4) als Mo_6S_8 , also $>3,33$, sind bis zu weit höheren Temperaturen stabil. Die VEK von $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und Mo_5NbS_8 dürfte daher ebenfalls unter 3,33 liegen. Aus diesem Grunde kann es sich bei den zwei Sulfiden nicht um eine ternäre Phase $\text{Nb}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$, sondern muß sich um eine Phasen mit gemischten (Mo,Nb)-Cluster handeln. Darauf sei besonders im Hinblick auf das triklinen Mo_5NbS_8 hingewiesen, da alle bekannten Chevrel-Phasen mit triklinen Elementarzelle ternäre Phasen sind. Natürlich müssen dann auch $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ ge-

gemischte (Mo,Nb)-Cluster besitzen, und sind damit die ersten ternären Chevrel-Phasen mit einem gemischten Metallcluster. Als VEK errechnet man 3,92 bzw 3,83 für die Ni-Phasen und 3,25 bzw 3,17 für die pseudobinären Chevrel-Phasen $\text{Mo}_{5/4}\text{Nb}_{1/4}\text{S}_8$ und Mo_2NbS_8 . Mo_2NbS_8 ist mit formal 19 Elektronen pro Cluster die elektronenärmste bisher bekannte Chevrel-Phase.

Tabelle 12 Pulverdaten von Mo_2NbS_8 (Guinieraufnahme).

I/I_0^+	d_{obs}	h k l	d_{cal}	I/I_0	d_{obs}	h k l	d_{cal}
10	6,884	1 0 0	6,814	2	2,280	$\bar{2}$ 1 2	2,280
7	6,604	0 1 0	6,570	<1	2,257	2 2 0	2,253
10	6,428	0 0 1	6,423	1	2,232	$\bar{1}$ 2 2	2,226
2	4,751	$\bar{1}$ 0 1	4,756			{ 2 $\bar{1}$ 2	2,225
1	4,403	0 $\bar{1}$ 1	4,407	2	2,211	{ 1 $\bar{2}$ 1	2,228
1	4,583	1 0 1	4,596	2	2,165	$\bar{3}$ 0 1	2,165
<1	4,495	1 1 0	4,506	1	2,143	0 0 3	2,141
1	3,919	1 $\bar{1}$ 1	3,915	1	2,101	1 2 2	2,103
<1	3,743	1 1 $\bar{1}$	3,742	1	2,079	3 $\bar{1}$ 1	2,078
4	3,635	1 1 1	3,634	5	2,047	0 $\bar{1}$ 3	2,045
1	3,427	2 0 0	3,407	1	2,020	1 0 3	2,023
3	3,217	0 0 2	3,212	3	1,941	1 3 $\bar{1}$	1,945
1	3,142	$\bar{2}$ 1 0	3,159	<1	1,930	$\bar{2}$ 3 0	1,934
1	3,086	$\bar{1}$ 2 0	3,084	2	1,815	2 2 2	1,817
1	3,050	$\bar{2}$ 0 1	3,053	<1	1,802	3 $\bar{1}$ 2	1,801
6	2,899	0 $\bar{1}$ 2	2,903	1	1,797	0 3 2	1,797
1	2,856	$\bar{2}$ 1 1	2,862	<1	1,764	2 3 0	1,763
3	2,779	1 $\bar{2}$ 1	2,779	<1	1,754	2 1 $\bar{3}$	1,754
2	2,633	1 2 $\bar{1}$	2,630	1	1,732	1 3 $\bar{2}$	1,732
1	2,605	2 1 1	2,613			{ 3 1 2	1,719
1	2,584	1 2 1	2,578	<1	1,716	{ 2 3 $\bar{1}$	1,713
2	2,576	1 1 2	2,576			{ 1 2 3	1,690
<1	2,334	$\bar{2}$ 2 1	2,336	<1	1,688	{ 2 3 1	1,687
2	2,326	2 $\bar{2}$ 1	2,316	cut off - - - - -			
2	2,299	2 0 2	2,298				

+ rel. Intensitäten mit Graukwil geschätzt
d-Werte in Å.

8.2.2.3) Interpretation der Verzerrung des $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ - Gitters durch den Einbau von Nb in den Mo_6 - Cluster

Vergleicht man die Gitterkonstanten von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$, so fällt neben der Tatsache, daß es zu einer Symmetrierniedrigung von rhomboedrischer zu trikliner Symmetrie kommt, die immense Zunahme des Elementarvolumens von $266,2 \text{ \AA}^3$ im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ auf $284,9 \text{ \AA}^3$ im $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ auf. Eine Abnahme der Valenzelektronenkonzentration (VEK) führt zwar zu längeren Metallbindungen innerhalb des Clusters (Absch. 4) und hat daher auch eine Zunahme des Elementarvolumens zur Folge, aber diese ist in den bisher beschriebenen Fällen viel geringer. Beispielsweise unterscheidet sich das Zellvolumen V_{rh} von $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$ (VEK : 4, V_{rh} : $262,3 \text{ \AA}^3$ (14)) und Mo_6S_8 (VEK : 3,33, V_{rh} : $266 \text{ \AA}^3$ (9)) um ca 1,5%, während die VEK von Mo_6S_8 um 0,67 Einheiten niedriger ist als die von $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$. Bei der Substitution eines Mo-Atoms im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ durch Nb steigt das Volumen der Elementarzelle um ca 7%, die VEK sinkt aber nur um 0,17 Einheiten. Dies kann man als Folge der unterschiedlichen metallischen Radien von Mo, Re und Nb interpretieren. Der Einfachbindungsradius von Nb ($1,354 \text{ \AA}$ (68)) ist nämlich um einiges größer als der von Mo ($1,309 \text{ \AA}$ (68)), während der von Re ($1,283 \text{ \AA}$ (47)) fast gleich groß ist. Für die Länge einer Nb-Mo-Einfachbindung ergibt sich daraus ein Wert von $2,663 \text{ \AA}$. Berechnet man mit der empirischen Gleichung von Pauling (47):

$$d_n = d_1 - 0,6 \log n$$

n = Bindungsordnung, d_n = Länge einer Bindung der Ordnung n , d_1 = Länge einer entsprechenden Einfachbindung

die Bindungsordnung der Mo-Mo-Bindungen im Cluster von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, so erhält man für die Bindungen in Richtung der $\bar{3}$ -Achse ($d_{\text{intra}}^{\text{Mo-Mo}}(1) = 2,765 \text{ \AA}$ (69)) einen Wert $n = 0,57$, für die Bindungen senkrecht zu ihr ($d_{\text{intra}}^{\text{Mo-Mo}}(2) = 2,691 \text{ \AA}$ (69)) $n = 0,76$ (Def. von $d_{\text{intra}}(1,2)$ s. Absch. 4). Mit diesen Werten kann man für entsprechende Mo-Nb-Bindungen im $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ die Längen $d_{\text{intra}}^{\text{Mo-Nb}}(1) = 2,82 \text{ \AA}$ und $d_{\text{intra}}^{\text{Mo-Nb}}(2) = 2,75 \text{ \AA}$ abschätzen, also merklich größere Werte als für reine Mo-Intraclusterbindungen. Dies gilt besonders für den zweiten Wert, da in keiner bisher untersuchten Chevrel-Phase diese Bindungen länger als $2,70 \text{ \AA}$ sind. Nimmt man an, daß die Mo-Mo- und Mo-S-Bindungen im wesentlichen gleich lang bleiben, wird die starke Zunahme des Zellvolumens von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ bei der Substitution eines Mo-Atoms durch Nb verständlich.

Die triklinische Symmetrie der Elementarzelle von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ zeigt, daß die Nb-Atome nicht statistisch alle möglichen Positionen des Me_6 -Oktaeders besetzen können, sondern geordnet in allen Clustern auf einer (Raumgruppe $P1$) oder, statistisch verteilt, auf zwei gegenüberliegenden ($P\bar{1}$) Positionen sitzen müssen.

Übernimmt man als Näherung im $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ die rhom. Atomparameter von Mo aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (69), so erhält man für die Bindungen innerhalb des Clusters, die den kürzeren im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ entsprechen, folgende Längen: $d_{1,2} = 2,76 \text{ \AA}$, $d_{1,3} = 2,75 \text{ \AA}$ und $d_{2,3} = 2,69 \text{ \AA}$. Dies sind fast genau die Werte, die man nach der Pauling-Gleichung für einen gemischten (Mo_5Nb)-Cluster mit einem Nb-Atom in Position 1 und zwei Mo-Atomen in den Positionen 2 und 3 erwarten würde. Für die beiden anderen Metallbindungen, die von diesem Nb-Atom ausgehen, und die den längeren Intraclusterbindungen im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ entsprechen, ergäbe dieses Modell Längen von $2,91 \text{ \AA}$ und $2,88 \text{ \AA}$. Nach der Pauling-Gleichung ergäben sich $2,82 \text{ \AA}$. Eine endgültige Klärung kann nur eine Einkristalluntersuchung bringen.

Im $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$, in dem nur auf jeden zweiten Metalloktäeder ein Nb-Atom kommt, können offenbar die Nb-Atome noch statistisch in die Cluster eingebaut werden, so daß die rhomboedrische Symmetrie des Gitters erhalten bleibt. Die Zellvolumina von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ unterscheiden sich auch wesentlich weniger. Ihr Unterschied von 0,2% (VEK = 0,08) entspricht etwa dem Wert, den man beim Vergleich mit dem Paar $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8, \text{Mo}_6\text{S}_8$ (Volumenzunahme 1,4%, VEK = 0,67) erwarten würde.

Beim Herauslösen des Nickels aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ kommt es zu keiner Zunahme des Zellvolumens. Dies mag zunächst überraschen, da beide Male die Zahl der Elektronen pro Cluster um vier sinkt. Hier kompensieren sich jedoch zwei Effekte, eine Volumenabnahme, weil Ni-Atome aus dem Gitter entfernt werden, und eine Volumenzunahme, weil die VEK sinkt. Man kann dies daran erkennen, daß sich die hexagonalen Zellparameter stark ändern, a_{hex} wird kleiner, c_{hex} größer. Etwas überraschend ist daher, daß das Volumen der Elementarzelle von Mo_5NbS_8 ($V = 289,3 \text{ \AA}^3$) merklich größer ist als das von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$.

8.2.2.4) Substitution von Mo durch Nb im PbMo_6S_8

Es wurden Proben mit der formalen Zusammensetzung $\text{PbMo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ ($x = 0, 1/5, 1/2, 1, 2, 4$) hergestellt. Nur PbMo_6S_8 ($V 59$) und $\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ ($V 63$) wurden als reine Chevrel-Phase erhalten. Bei $x = 1/2, 1, 2$ ($V 60, 61, 62$) bildete sich neben einer ternären, Pb-enthaltenden Chevrel-Phase $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ als zweites Produkt. Im Fall von " $\text{PbMo}_2\text{Nb}_4\text{S}_8$ " ($V 64$) schließlich konnte kein Hinweis mehr auf die Bildung einer Chevrel-Phase gefunden werden. Bei Gemischen mit hohen Nb-Gehalten wurde außerdem festgestellt, daß während des Sinterns Blei zum kälteren Ende der Ampulle diffundierte und sich dort abschied. Die Er-

gebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Reaktionsprodukte dieser Versuche sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14 Röntgenographische Untersuchungsergebnisse von PbMo_6S_8 (V 59), $\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ (V 63), " $\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ " (V 60), " $\text{PbMo}_5\text{NbS}_8$ " (V 61) und " $\text{PbMo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " (V 62).

Nominalzusammensetzung der Probe	Gitterkonstanten der entstandenen Chevrel-Phase ⁺				
	$a_{\text{hex}} [\text{\AA}]$	$c_{\text{hex}} [\text{\AA}]$	$a_{\text{rh}} [\text{\AA}]$	$\alpha_{\text{rh}} [^\circ]$	$v_{\text{rh}} [\text{\AA}^3]$
PbMo_6S_8	9,189	11,455	6,536	89,32	279,1
$\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$	9,193	11,460	6,537	89,30	279,3
$\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$	9,193	11,473	6,542	89,28	279,9
$\text{PbMo}_5\text{NbS}_8$	9,193	11,488	6,545	89,29	280,3
$\text{PbMo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$	9,19	11,52	6,55	89,1	281
	Gitterkonstanten der Nebenphase $(\text{Mo},\text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ ⁺				
	$a [\text{\AA}]$	$b [\text{\AA}]$	$c [\text{\AA}]$	$\beta [^\circ]$	
PbMo_6S_8	kein Nebenprodukt entstanden				
$\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$	6,115	3,224	8,632	102,88	
$\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$	6,114	3,251	8,633	102,89	
$\text{PbMo}_5\text{NbS}_8$	6,112	3,260	8,633	102,88	
$\text{PbMo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$					
	Intensitätsverhältnis ⁺⁺				
	$I_{101}^{(\text{Mo},\text{Nb})_{2,06}\text{S}_3} / I_{101}^{\text{Chev.}}$				
$\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$	0,8				
$\text{PbMo}_5\text{NbS}_8$	2,0				
$\text{PbMo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$	6,9				

⁺) aus Guinier-Aufnahmen

⁺⁺) aus Pulverdiffraktogrammen

Die Gitterkonstanten der $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ -Phasen, die in den Versuchen V 60, 61, 62 entstanden sind, liegen sehr nahe bei denen von $(\text{Mo}_{0,8}, \text{Nb}_{0,2})_{2,06}\text{S}_3$ (V 28, s. Abschn. 8.2.2.1), so daß man annehmen kann, daß der Nb-Gehalt in ihnen ähnlich hoch ist. Das Intensitätsverhältnis zwischen dem $\bar{1}01$ -Reflex dieser Phase ($d \sim 5,45 \text{ \AA}$) und dem 101 -Reflex der jeweils gebildeten Chevrel-Phase ($d \sim 6,53 \text{ \AA}$) steigt von 0,8 beim " $\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ " auf 6,9 beim " $\text{PbMo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " an (Tabelle 14). Das zeigt, daß mit steigendem Nb-Gehalt im Reaktionsgemisch deutlich mehr von diesem Nebenprodukt entstanden sein muß.

Auch die Gitterkonstanten der ternären Chevrel-Phasen, die aus Gemischen mit unterschiedlichem Nb-Anteil erhalten wurden, zeigen relativ große Unterschiede (Tabelle 14). Das Volumen der rhomboedrischen Zelle V_{rh} steigt von $279,1 \text{ \AA}^3$ beim PbMo_6S_8 auf $281 \text{ \AA}^3$ beim " $\text{PbMo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ ", die Länge der c-Achse der hexagonalen Elementarzelle (Δ der $\bar{3}$ -Achse in der rhom. Aufstellung) sogar proportional zum nominalen Nb-Gehalt der Proben von $11,455 \text{ \AA}$ auf $11,52 \text{ \AA}$ an (Abb. 16).

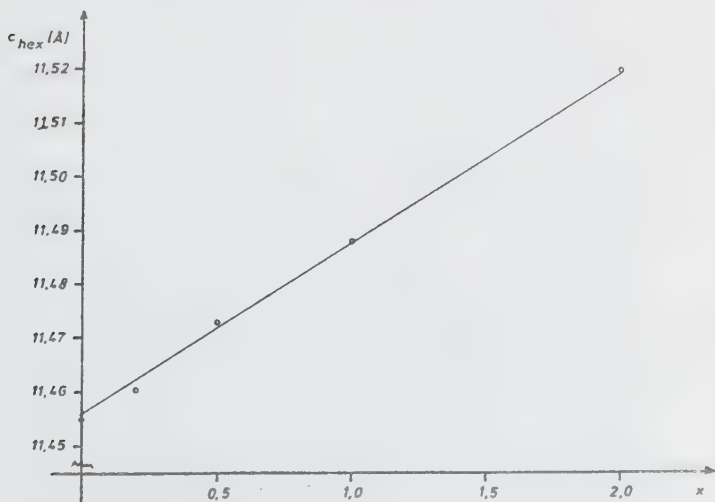


Abb. 16 Änderung der c_{hex} -Achse von $\text{PbMo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ mit x.

Wie bei der $\text{Ni}_2\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ -Versuchsserie ist man auch hier zunächst geneigt, die Zunahme des Zellvolumens der $\text{PbMo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ -Phasen auf einen zunehmenden Einbau von Nb in den Mo-Cluster des PbMo_6S_8 d.h., auf eine sinkende VEK (Def.s.Absch.4), zurückzuführen. Es gibt jedoch einen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Versuchsreihen. Von dem Punkt, an dem die maximal mögliche Menge Nb im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ erreicht war (erkennbar an der Ausbildung einer zweiten niobhaltigen Phase), änderten sich die Gitterkonstanten der Chevrel-Phase nicht mehr d.h., sie waren gleich groß wie die, die für $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$, die niobreichste, homogene Phase mit Chevrel-Struktur, gemessen worden waren. Anders liegen die Verhältnisse beim PbMo_6S_8 . Die homogene Chevrel-Phase mit höchstem Nb-Gehalt muß in diesem Fall eine Zusammensetzung zwischen $\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und $\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ haben, da von dieser Zusammensetzung an $(\text{Mo,Nb})_{2,06}\text{S}_3$ als zweite Phase gebildet wurde. An der starken Zunahme der Intensitäten der Röntgenreflexe dieser Phase kann man erkennen, daß alles weitere Nb, das den Reaktionsgemischen zugesetzt wird, in diese Nebenphase eingebaut wird. Trotzdem verändern sich die Gitterkonstanten der Chevrel-Phase weiter. Diese Änderung kann nicht durch einen Nb-Einbau hervorgerufen werden, sondern muß einen anderen Grund haben.

Die Tatsache, daß sich das Gitter der Chevrel-Phase praktisch nur mehr in Richtung der c_{hex} -Achse ausdehnt, legt den Gedanken nahe, daß die Veränderungen irgendetwas mit dem Besetzungsgrad der Pb-Plätze (0,0,0) zu tun haben. In der Tat fanden Chevrel et al (65), daß aus Mischungen der Zusammensetzung $\text{Sn}_z\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($8 \geq z \geq 1$) ternäre Phasen $\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ ($x \leq 1$) mit längerer c_{hex} -Achse gebildet werden, wenn das Ausgangsgemisch einen Sn-Überschuß, gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung SnMo_6S_8 enthält. Bei $z = 1$ etwa hatte die resultierende $\text{Sn}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Phase die Gitterparameter $a_{\text{hex}} = 9,19 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 11,35 \text{ \AA}$, bei $z = 1,6$ waren $a_{\text{hex}} = 9,19 \text{ \AA}$ und $c_{\text{hex}} = 11,38 \text{ \AA}$. Sie haben dies darauf zurückgeführt, daß die Lücke am Ursprung immer stärker mit Niob besetzt wird, bis schließlich der

größte mögliche Besetzungsgrad $x = 1$ erreicht ist. Bei genauerer Betrachtung liegen ähnliche Verhältnisse bei den hier beschriebenen Pb-Versuchen vor. Der steigende Nb-Gehalt der $\text{PbMo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ -Proben hat nämlich zur Folge, daß immer mehr $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ gebildet wird und muß daher zwangsläufig zu einem Bleiüberschuß führen, gemessen an der Menge von Molybdän und Schwefel, die noch zur Bildung einer Chevrel-Phase zur Verfügung stehen. Die ternären Chevrel-Phasen, die bei den verschiedenen $\text{PbMo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ -Versuchen ($x \neq 0$) entstanden sind, dürften sich also in ihrem Pb- und nicht in ihrem Nb-Gehalt unterscheiden. Das Abdiffundieren von Pb bei Versuchen mit höheren Nb-Konzentrationen findet so ebenfalls eine Erklärung. Natürlich sollten einmal alle Pb-Plätze besetzt sein, und sich die c_{hex} -Achse nicht mehr ändern. Dieser Punkt war aber beim " $\text{PbMo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " offenbar noch nicht erreicht.

Über die Frage, ob das wenige Nb, das ins PbMo_6S_8 eingebaut werden kann, wirklich im Cluster sitzt, kann man nur spekulieren, da es nicht gelang, Einkristalle dieser Phasen zu erhalten. Man könnte sich auch denken, daß das Nb in einer, durch Pb induzierten, ternären Chevrel-Phase einen Teil der noch freien Metallplätze bei $(1/2, 0, 0)$ besetzt, die für kleinere Kationen geeignet sind. Chevrel (42) fand, daß eine Dotierung von $\text{PbMo}_{6,35}\text{S}_8$ mit zusätzlichen Cu-Atomen, die ebenfalls Metallplätze bei $(1/2, 0, 0)$ besetzen sollten, zu einer leichten Verlängerung der a_{hex} -Achse führt, während die c_{hex} -Achse nicht beeinflusst wird. Auf das gleiche Phänomen hatte er bereits bei den verschiedenen $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Phasen ($x = 1,8; 2,76; 2,94; 3,66$) hingewiesen (42). Aus Einkristalluntersuchungen dieser Phasen (62) kann man entnehmen, daß die über $x = 1,8$ eingebauten Cu-Atome alle die Gitterplätze bei $(1/2, 0, 0)$ besetzen. Gleich-

zeitig steigt a_{hex} von 9,584 Å im $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ auf 9,773 Å im $\text{Cu}_{3,66}\text{Mo}_6\text{S}_8$, während sich c_{hex} nur wenig, nämlich von 10,250 Å auf 10,251 Å, ändert. Vergleicht man die a_{hex} -Achse von PbMo_6S_8 (9,189 Å) einerseits und der niobhaltigen Pb-Phase andererseits ($a_{\text{hex}} = 9,193$ Å) liegt daher der Verdacht nahe, daß das Nb gar nicht in den Cluster eingebaut ist. Allerdings muß hier einschränkend gesagt werden, daß die Gitterkonstanten von Chevrel-Phasen auch auf andere Versuchsparameter relativ empfindlich reagieren (zB auf Schwefeldefizite), und man bei der unterschiedlichen Zusammensetzung der Ausgangsgemische, aus denen sich die Chevrel-Phasen bei diesen Versuchen gebildet haben, nicht davon ausgehen kann, daß die Phasen nicht noch zusätzlich in ihrer Zusammensetzung leicht differieren.

8.2.2.3) Vergleich der Substitutionsenergie an Sulfiden mit Chevrel-Struktur

Die Versuche haben gezeigt, daß sich die Auffassung, die Stabilität von Chevrel-Phasen hinge im wesentlichen davon ab, daß formal eine Zahl von 21 bis 24 Elektronen pro Cluster zur Verfügung steht, sich nicht auf Chevrel-Phasen mit gemischten Clustern übertragen läßt, geschweige denn, daß die VEK (Valenzelektronenkonzentration, Def.s. Abschn. 4) als Kriterium dafür geeignet ist, die Stabilität neuartiger Chevrel-Phasen T_6X_8 vorauszusagen, in denen T ein anderes Übergangsmetall als Mo ist, wie dies in (27) vorgeschlagen wurde.

Im Falle von Wolfram ist die außerordentlich hohe Sublimationsenergie von 202 kcal/Mol dafür verantwortlich, daß ein Phasengemisch aus höheren Sulfiden und metallischem Wolfram stabiler ist als ein niederes Sulfid. Aus diesem Grunde bilden

sich offenbar auch keine sulfidischen Chevrel-Phasen mit gemischten (Mo,W)-Cluster (s.Absch. 8.2.1)

Die Sublimationsenthalpie von Nb (175 kcal/Mol) liegt jedoch nicht so viel höher als die von Mo (158 kcal/Mol). Im Gegensatz zu Wolfram bildet Nb auch niedere Sulfide aus. Dennoch haben die Versuche, Niob in den Mo-Cluster von PbMo_6S_8 und $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ einzubauen gezeigt, daß dies beim PbMo_6S_8 praktisch unmöglich ist (Absch. 8.2.2.4), und die größte erreichbare Nb-Konzentration im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (1 Atom Nb/Cluster; s.Absch. 8.2.2.2) wesentlich niedriger liegt, als man auf Grund des Kriteriums "Valenzelektronenkonzentration" erwartet hätte. Für $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ ergibt sich eine VEK von 3,83, für ein hypothetisches $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ (VEK 3,67) der gleiche Wert wie für die beiden außerordentlich stabilen Phasen PbMo_6S_8 und SnMo_6S_8 . Selbst $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ und $\text{PbMo}_5\text{NbS}_8$ sollten mit formal 21 Elektronen pro Cluster genau so stabil sein wie AgMo_6S_8 (16).

Dagegen kann man bis zu vier Mo-Atome im Mo_6S_8 durch Re substituieren. Während dies nur zu einer geringfügigen Änderung des Gitters führt, kommt es beim Einbau von 1 Atom Nb in den Mo-Cluster von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ zu einer wesentlich stärkeren Verzerrung des Gitters, da der Nb-Radius um 3,5% größer ist als der von Mo. Natürlich ist eine Verzerrung nur innerhalb bestimmter Grenzen möglich; wird sie zu groß, bildet sich eine andere Struktur aus. Offenbar wird dadurch die maximale Menge von Mo bestimmt, die in den einzelnen Chevrel-Phasen durch Nb substituiert werden kann.

Es wird dann auch verständlich, warum ins PbMo_6S_8 noch weniger Nb eingebaut werden kann als ins $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. In beiden Phasen ist das Metallatom M nämlich unterschiedlich von Schwefel koordiniert. Pb ist von acht S-Atomen umgeben, die zu acht verschiedenen

Mo_6S_8 -Einheiten gehören. Zwei dieser S-Atome liegen im Abstand von $2,786 \text{ \AA}$, die übrigen sechs nur wenig weiter entfernt ($3,121 \text{ \AA}$) (41), so daß Bindungen zwischen dem Pb und allen S-Atomen möglich sind. Diese Bindungen scheinen keine so starke Verzerrung des Gitters zu ermöglichen, wie sie der Einbau größerer Mengen von Nb in den Mo-Cluster erfordern würde. Im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ haben die Ni-Atome eine tetraedrische Koordination. Ein Ni-Atom am Ursprung hat nur vier "nahe" Schwefelatome ($d_{\text{Ni-S}} = 2,224 \text{ \AA}, 2,230 \text{ \AA}, 2,341 \text{ \AA}, 2,583 \text{ \AA}$), die anderen vier sind weiter entfernt ($d_{\text{Ni-S}} = 3,410 \text{ \AA}, 3,606 \text{ \AA}, 4,333 \text{ \AA}, 4,434 \text{ \AA}$) (69). Nur die Bindungsabstände zu den ersten vier S-Atomen liegen in der Größenordnung von Ni-S-Bindungen (vergl. etwa Ni_2S_3 : $d_{\text{Ni-S}} = 2,25 \text{ \AA}, 2,28 \text{ \AA}$ (70)). Gitterverzerrungen sollten daher im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ leichter möglich sein als im PbMo_6S_8 . Allerdings scheint die Substitution von mehr als einem Mo-Atom durch Nb bereits so große Umordnungen im Gitter zu erfordern, daß dies auch im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ nicht mehr möglich ist, und das System unter Bildung eines ternären Niob-schichtsulfides ausweicht. Da Nb und Ta fast identische Radien haben, war eine weitergehende Substitution des Molybdäns durch Ta nicht zu erwarten. Versuche dazu wurden daher an Sulfiden mit Chevrel-Struktur nicht ausgeführt.

8.3) Substitutionsversuche an Telluriden mit Chevrel-Struktur

8.3.1) Vorbemerkungen

Sterische Gründe verhindern den Einbau größerer Mengen von Nb in den Mo-Cluster sulfidischer Chevrel-Phasen. Wegen der größeren Dimensionen ihrer Anionen-

packung erschienen daher Mo_6Se_8 und besonders Mo_6Te_8 für weitere Versuche besser geeignet. Die Chalkogen-Chalkogenabstände innerhalb der Mo_6X_8 -Einheit sind im Mo_6Te_8 (4,005 Å und 3,780 Å (Chevrel, zitiert in (16))) um ca 11% größer als im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (3,577 Å und 3,353 Å (69)). Ein entsprechend größerer Me_6 -Cluster sollte daher im Te_8 -Würfel von Mo_6Te_8 Platz finden, und eine Substitution des Molybdäns durch Niob (und Tantal) in größerem Ausmaße möglich sein, als es im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ war.

Ein weiterer Vorteil des Mo_6Te_8 gegenüber den sulfidischen Chevrel-Phasen ergab sich aus der Berechnung der Intensitäten der Röntgenreflexe. Sie ergibt für die Diffraktogramme von Mo_6S_8 und $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$ kaum Unterschiede (Abb. 17, A, B), die Substitution zweier Mo-Atome im Mo_6Te_8 durch Re sollte dagegen bereits starke und daher sicher bestimmbare Intensitätsunterschiede zwischen bestimmten Reflexen beider Verbindungen hervorrufen (Abb. 17, C, D). Da aber Ta (und W) ähnliche Atomfaktoren haben wie Re, wäre ein Einbau beider Elemente in den Cluster von Mo_6Te_8 direkt aus dem Pulverdiffraktogramm der Substanz nachweisbar.

Hier noch ein kurzer Überblick über mögliche Konkurrenzphasen bei der Darstellung pseudobinärer Chevrel-Phasen der Zusammensetzung $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{Te}_8$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$) im Temperaturbereich von 1100° bis 1300 °C. Da wären zunächst die Hochtemperaturtelluride aller vier Metalle zu nennen. NbTe_2 und TaTe_2 (72) haben CdI_2 -Struktur d.h., Nb und Ta besetzen jede zweite Schicht von Oktaederlücken in einer hexagonal dichtesten Packung von Te-Atomen. Die Metallatome (Nb und Ta) sitzen nicht genau in den Zentren der Te-Oktaeder, so daß monokline Elementarzellen resultieren (NbTe_2 : $a = 19,39$ Å, $b = 3,642$ Å, $c = 9,375$ Å, $\beta = 134,35^\circ$; TaTe_2 : $a = 19,31$ Å, $b = 3,651$ Å, $c = 9,377$ Å, $\beta = 134,13^\circ$).

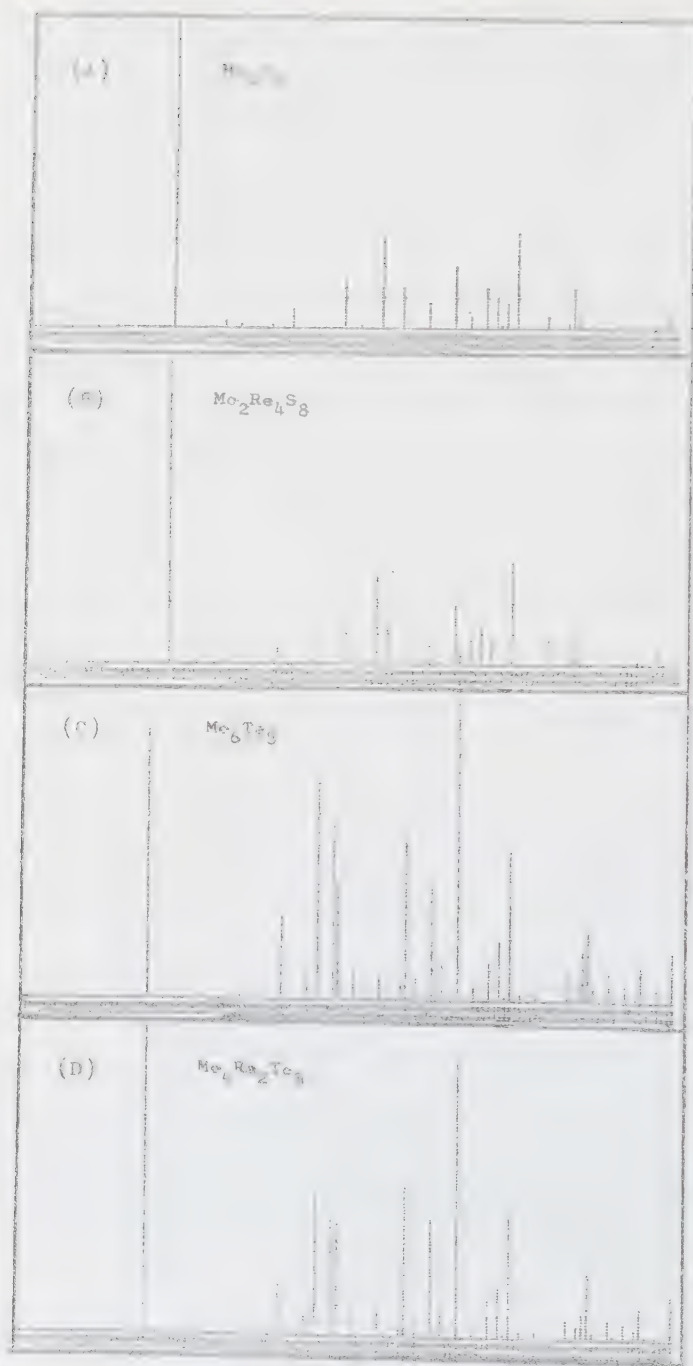


Abb. 17. Berechnete Pulverdiffraktogramme ($\text{CuK}\alpha$) für Mo_6S_8 (A), $\text{Mo}_2\text{Re}_4\text{S}_8$ (B), Mo_6Te_8 (C) und $\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$ (D) (berechnet mit dem Programmsystem "Lazy" Pulvix).

Beugungswinkel 2θ

Während die Phasenbreite von NbTe_2 klein ist, können im TaTe_2 die leeren Oktaederlagen mit zusätzlichen Kationen bis zur Zusammensetzung TaTe gefüllt werden, so daß man eine verzerrte NiAs -Struktur erhält (73). Im Nb-Te-System gibt es noch die beiden metallreichen Telluride Nb_3Te_4 (74) und Nb_5Te_4 (75). Nb_3Te_4 hat die nur bei Nb-Chalkogeniden vorkommende Nb_3S_4 -Struktur (s. Abschn. 8.2), Nb_5Te_4 eine komplizierte, innenzentrierte, tetragonale Elementarzelle der Raumgruppe I4/m mit zwei Nb-Atomen in der Position 2a und acht Nb und acht Te in Position 8h. Die Nb-Atome in 2a sind dabei von vier Te-Atomen quadratisch-planar und von acht weiteren Nb-Atomen in etwas größerem Abstand annähernd würfelförmig umgeben, die Nb-Atome in 8h haben eine verzerrte oktaedrische Koordination aus fünf Te-Atomen und einem der 2a-Nb-Atome. Eine Bildung der Te-reichen Phasen NbTe_4 (76) und TaTe_4 (77) dürfte bei den benötigten Metall-Tellur-Verhältnissen unwahrscheinlich sein.

8.2.2) Substitution von Mo in Nb_3Te_4 durch Ta und W

Stöchiometrische Gemische aus den Elementen, die folgende Zusammensetzung hatten, wurden bei Temperaturen zwischen 1200° und 1250°C zur Reaktion gebracht:

- a) Mo_6Te_8
- b) Mo_5NbTe_8 , $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$, $\text{Mo}_{2,5}\text{Nb}_{3,5}\text{Te}_8$, MoNb_5Te_8
- c) $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$, $\text{Mo}_2\text{Ta}_4\text{Te}_8$
- d) $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$, $\text{Mo}_2\text{W}_4\text{Te}_8$
- e) $\text{Mo}_4\text{ReTaTe}_8$
- f) $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Ta}_4\text{Te}_8$
- g) $\text{PbMo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$, $\text{SnMo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$

Solange das Molverhältnis zwischen Molybdän und dem Fremdmetall Me nicht größer als 2:1 war, wurden bei den Substitutionsversuchen mit Nb, Ta und W reine Chevrel-Phasen der Formel $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{Te}_8$ als Produkte erhalten (V 70, 71, 72, 75), sieht man einmal von geringen Mengen unumgesetzten Wolframs ab, die sich noch im $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$ fanden (V 78, 80). Der W-Anteil im $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$ dürfte die Folge einer zu geringen Reaktions-temperatur oder -zeit sein. Beides konnte aber nicht mehr erhöht werden, da bereits an den Grenzen der Temperaturbelastbarkeit des verfügbaren Quarzglas gearbeitet wurde. Da das Diffraktogramm von $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$ neben den schwachen W-Reflexen nur Röntgenreflexe einer Chevrel-Phase zeigte, und kein Reflex auf das Vorhandensein eines Ditellurides (MoTe_2 oder WTe_2) hinwies, muß der Gehalt der Probe an Ditelluriden sehr gering sein, so daß im folgenden von der Chevrel-Phase $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$ gesprochen wird.

Wie früher schon bei den Sulfiden festgestellt worden war (s. Abschn. 8.2.1), war auch im Mo_6Te_8 die Substitution zweier Mo-Atome durch das isoelektromische Metallatompaar (ReTa) nicht möglich. Obwohl jedes der beiden Metalle für sich pseudobinäre, telluridische Chevrel-Phasen bildet, wurde bei der Reaktion eines Gemisches aus 4 Teilen Mo, je 1 Teil Re und Ta und 8 Teilen Te nur Re in den Cluster des Mo_6Te_8 eingebaut, alles Ta dagegen reagierte zu einer Verbindung mit TaTe_2 -Struktur (V 84).

Beim Fremdmetall-Molybdän-Verhältnis 2:1 wurden generell keine Chevrel-Phasen mehr erhalten, sondern es entstanden Gemische aus Mo und den Ditelluriden MoTe_2 und MeTe_2 (Me = Nb, Ta, W). Auf Grund ihrer Diffraktogramme wurden diese mit Hilfe der ASTM-Kartei identifiziert, sonst jedoch nicht weiter untersucht (V 73, 76, 79).

Erwähnenswert scheint noch das Ergebnis eines Versuches, in dem das Nb-Mo-Verhältnis 5:1 war (V 74).

Auch hier wurde ein homogenes Produkt erhalten, das Nb_3Te_4 -Struktur hatte. Aus einer Debye-Scherrer-Aufnahme ergaben sich für MoNb_5Te_8 die Gitterkonstanten $a_{\text{hex}} = 10,71 \text{ \AA}$ und $c_{\text{hex}} = 3,63 \text{ \AA}$. Nb_3Te_4 hat folgende Gitterparameter: $a_{\text{hex}} = 10,671 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 3,6488 \text{ \AA}$ (74).

Die Stabilisierung eines Tellurids mit Chevrel-Struktur, das vier Atome Tantal im Metallcluster enthält, gelang auch nicht durch Zugabe von Nickel, um das Elektronendefizit des Metallclusters zu senken. Das Hauptprodukt, das beim Sintern eines Gemisches mit der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Ta}_4\text{Te}_8$ unter den oben genannten Bedingungen entstand, war ebenfalls TaTe_2 , und es konnte keinerlei Hinweis gefunden werden, das sich irgendein Produkt mit Chevrelstruktur in dem Phasengemisch befand, das bei diesem Versuch (V 81) erhalten wurde.

Gleichfalls konnte keine Bildung von Chevrel-Phasen der Zusammensetzung $\text{PbMo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ (V 82) und $\text{SnMo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ (V 83) aus den entsprechenden Gemischen der Elemente beobachtet werden. Nachdem die Mischungen nämlich bei Temperaturen zwischen 400°C und 800°C vorsichtig vorgesintert worden waren, und Blei und Zinn (nach äußerem Anschein) nicht mehr in elementarer Form vorgelegen sind, sublimierte dennoch die Hauptmenge beider Metalle in die Ampullenspitze ab, als die Gemische bei 1250°C gesintert wurden.

8.3.3) Röntgenographische Charakterisierung der pseudobinären Chevrel-Phasen $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{Te}_8$ (Me = Nb, Ta, W).

Aus den Pulverdiffraktogrammen der Phasen geht hervor, daß alle ein hexagonal-rhomboedrisches Gitter haben, wie Mo_6Te_8 , das in der Raumgruppe $R\bar{3}$ kristallisiert (78). Die Gitterparameter sind in Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15 Gitterparameter der verschiedenen $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{Te}_8$ -Phasen mit Chevrel-Struktur (Me = Nb, Ta, W, Re, Ru).

Substanz	$a_{\text{hex}} [\text{\AA}]$	$c_{\text{hex}} [\text{\AA}]$	$(c/a)_{\text{hex}}$	$a_{\text{rh}} [\text{\AA}]$	$\alpha_{\text{rh}} [^\circ]$	$v_{\text{rh}} [\text{\AA}^3]$
Mo_6Te_8	10,19	11,66	1,144	7,05	92,53	348,6
$\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$	10,20	11,67	1,144	7,06	92,54	349,2
Mo_5NbTe_8	10,20	11,71	1,148	7,07	92,42	350,7
$\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$	10,23	11,76	1,150	7,09	92,37	354,4
$\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$	10,19	11,73	1,151	7,07	92,33	351,0
" $\text{Mo}_4\text{ReTaTe}_8$ " ⁺	10,21	11,60	1,136	7,05	92,79	348,9
$\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$ ⁺⁺	10,225	11,508	1,125	7,04	93,13	345,7
$\text{Mo}_4\text{Ru}_2\text{Te}_8$ ⁺⁺⁺	10,28	11,35	1,104	7,04	93,82	343,7

⁺) Gitterkonstanten der Chevrel-Phase im Gemisch.

⁺⁺) $a_{\text{hex}}, c_{\text{hex}}$ aus (14).

⁺⁺⁺) $a_{\text{hex}}, c_{\text{hex}}$ aus (15).

In Tabelle 16 sind die Pulverdaten von Mo_6Te_8 und $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$, in Tabelle 17 die von $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ und $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$ aufgeführt.

Tabelle 16 Pulverdaten von Mo_6Te_8 und $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$; d-Werte in Å, Intensitäten I in % (I_{cal} wurden mit dem Programmsystem "Lazy" "Pulvix" (89) berechnet).

Mo_6Te_8					$\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$		
d_{obs}	I_{obs}	d_{cal}	I_{cal}	$h\ k\ l$ HEX	d_{obs}	I_{obs}	d_{cal}
7,025	92	7,036	87	1 0 1	7,031	100	7,078
3,515	27	3,518	27	2 0 2	3,534	36	3,539
3,198	13	3,207	9	2 1 1	3,226	9	3,222
3,087	68	3,089	71	1 1 3	3,110	76	3,112
2,940	55	2,942	58	3 0 0	2,956	56	2,954
2,894	39	2,895	38	1 2 2	2,918	36	2,911
2,763	15	2,767	10	1 0 4	2,793	7	2,791
2,544	5	2,548	7	2 2 0	2,553	3	2,558
2,430	1	2,431	4	0 2 4	-	-	2,450
2,398	52	2,396	53	1 3 1	2,405	53	2,406
+		2,345	7	3 0 3	+		2,359
		2,257		3 1 2			2,268
2,255	43	2,255	38	0 1 5	2,273	36	2,273
2,196	16	2,194	12	2 1 4	2,209	16	2,210
2,132	100	2,131	100	2 2 3	2,141	100	2,142
		2,064		0 4 2			2,078
2,063	4	2,061	4	2 0 5	2,080	6	2,074
1,995	10	1,995	12	3 2 1	++		2,004
1,946	17	1,942	19	0 0 6	1,959	21	1,960
		1,913		2 3 2			1,921
1,913	49	1,911	48	1 2 5	1,930	47	1,925
1,727	10	1,726	10	1 4 3	1,735	8	1,734
1,698	7	1,699	6	3 3 0			1,706
		1,689		3 1 5	1,710	16	1,699
1,689	16	1,688	16	5 0 2			1,697
1,664	23	1,663	23	3 2 4	1,674	23	1,673

+) Koinzidenz mit dem 111-, ++) Koinzidenz mit dem 200-Reflex des internen Al-Standards.

Tabelle 17 Pulverdaten von $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ und $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$:
d-Werte in Å, Intensitäten I in % (I_{cal}
wurden mit dem Programmsystem "Lazy" "Pulvix"
(89) berechnet.

$\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$					$\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$				
d_{obs}	I_{obs}	d_{cal}	I_{cal}	$h\ k\ l$ HEX	d_{obs}	I_{obs}	d_{cal}	I_{cal}	
7,025	100	7,054	100	1 0 1	7,025	100	7,042	100	
3,520	16	3,527	18	2 0 2	3,513	20	3,521	18	
3,209	5	3,210	8	2 1 1	3,209	8	3,209	7	
3,100	47	3,102	47	1 1 3	3,095	46	3,093	45	
2,938	36	2,943	38	3 0 0	2,945	35	2,944	37	
2,900	34	2,900	37	1 2 2	2,898	33	2,897	36	
2,786	12	2,783	11	1 0 4	2,776	10	2,770	11	
2,550	10	2,549	8	2 2 0	2,550	4	2,550	8	
2,442	9	2,442	3	0 2 4	2,426	13	2,434	3	
2,396	47	2,397	49	1 3 1	2,398	41	2,397	48	
+		2,351	6	3 0 3	+		2,347	6	
		2,267		0 1 5			2,256		
2,263	37	2,260	39	3 1 2	2,254	39	2,259	38	
2,204	11	2,203	12	2 1 4	2,196	12	2,197	11	
2,134	91	2,135	91	2 2 3	2,132	86	2,132	89	
		2,072		2 0 5			2,063		
2,071	1	2,066	4	0 4 2	2,062	4	2,065	4	
1,996	12	1,996	12	3 2 1	1,998	11	1,996	12	
1,954	17	1,955	17	0 0 6	1,945	14	1,945	16	
		1,919		1 2 5			1,913		
1,916	33	1,915	42	2 3 2	1,916	34	1,914	41	
1,728	8	1,726	6	1 4 3	cut off	- - - - -			
		1,699		3 3 0					
1,695	16	1,694	15	3 1 5					
		1,691		5 0 2					
1,667	21	1,667	21	3 2 4					

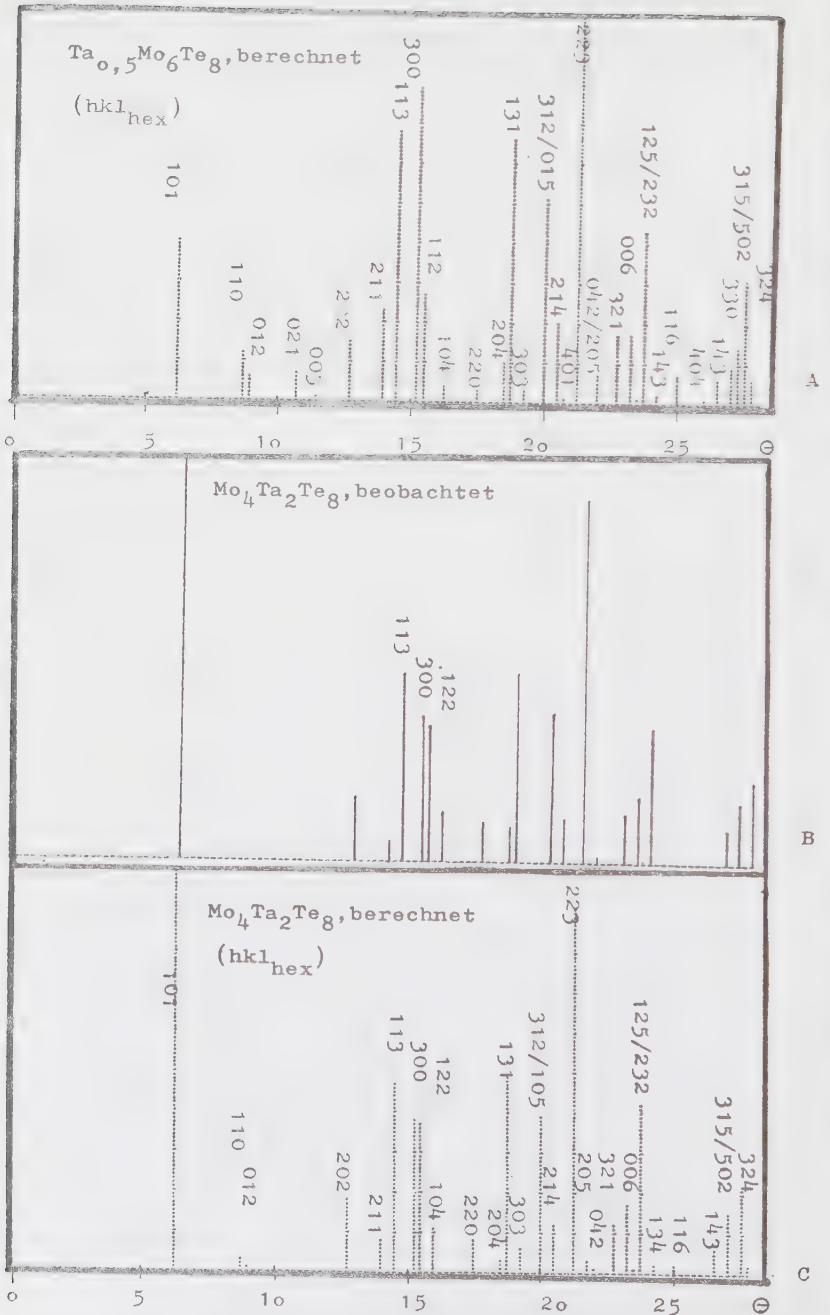
+ 1 Reflex von
W (110, d = 2,235 Å)

*) Koinzidenz mit dem 111-Reflex des internen Standards Aluminium.

Die Intensitäten der Röntgenreflexe (I_{cal}) von $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ und $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$ wurden unter der Annahme berechnet, daß zwei Ta- bzw W-Atome in den Metallcluster von Mo_6Te_8 eingebaut sind. Bei beiden Phasen zeigte sich eine gute Übereinstimmung mit den Intensitäten, die im Pulverdiffraktogramm beobachtet wurden (I_{obs}). Dieselbe gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten findet man beim Mo_6Te_8 . Die Intensitäten der Röntgenreflexe von $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$ sollten sich von denen von Mo_6Te_8 nicht merklich unterscheiden, da beide Metalle fast den gleichen Atomfaktor haben. Auch dies trifft zu (abgesehen vielleicht vom 101- und 202-Reflex, die etwas stärker sind, als berechnet wurde).

In Abb. 18 sind die beobachteten und berechneten Diffraktogramme von Mo_6Te_8 und $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ in Form von Strichdiagrammen dargestellt. Der charakteristische Unterschied zwischen den Diffraktogrammen beider Phasen liegt in einer Dreiergruppe von Reflexen, dem 113-, 300- und 122-Reflex, die bei beiden Verbindungen deutlich andere Intensitäten haben. Diese Intensitätsunterschiede werden durch den Einbau der zwei schweren Metallatome (Ta) in den Mo-Cluster hervorgerufen, sind also der direkte Nachweis für das Vorhandensein eines gemischten (Mo_4Ta_2)-Clusters. Um zu zeigen, daß es sich beim $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ auch nicht um eine ternäre Chevrel-Phase $\text{Ta}_x\text{Mo}_6\text{Te}_8$ handeln kann, ist in Abb. 18 noch das berechnete Diffraktogramm von einem hypothetischen $\text{Ta}_{0,5}\text{Mo}_6\text{Te}_8$ (mit Ta auf (0,0,0)) dargestellt. Das Beugungsmuster dieser Phase würde völlig anders aussehen, so daß man die Möglichkeit ausschließen muß, daß Ta als ternäre Komponente in das Gitter von Mo_6Te_8 eingebaut ist.

Da W nur ein Elektron mehr hat als Ta, gilt das, was für das $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ gesagt wurde, sinngemäß auch für das $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$.



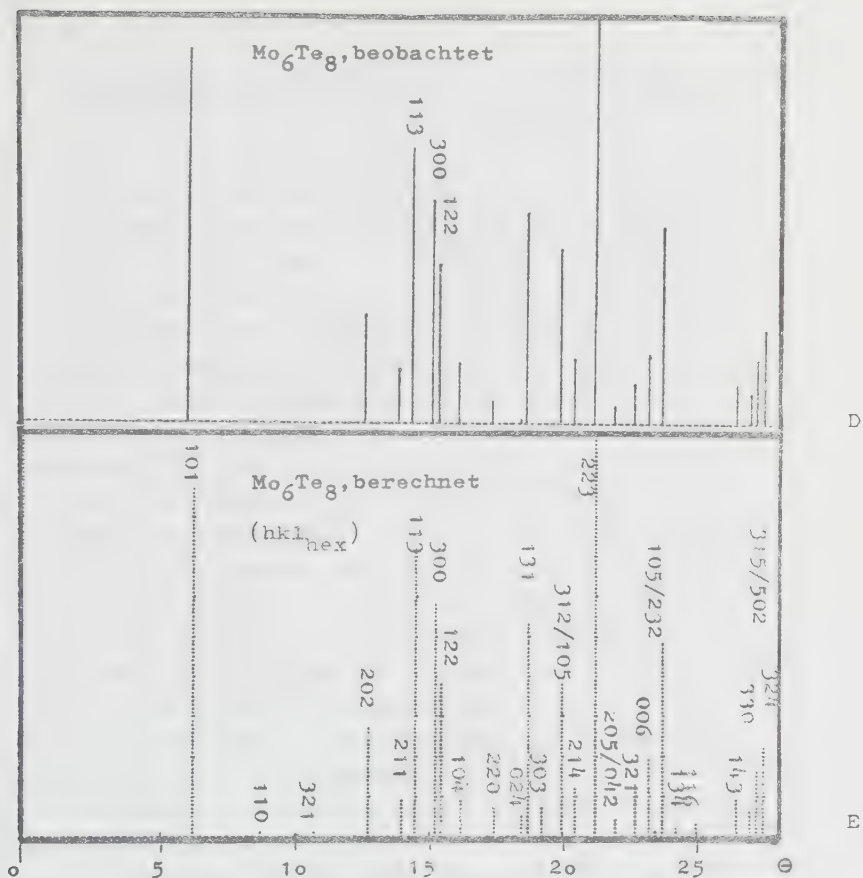


Abb. 18,A (s.Seite davor) Berechnetes Pulverdiffraktogramm (Cu K α) von Ta_{0,5}Mo₆Te₈

Abb. 18,B,C (s.Seite davor) Beobachtetes (B) und berechnetes (C) Pulverdiffraktogramm (Cu K α) von Mo₄Ta₂Te₈

Abb. 18,D,E Beobachtetes (D) und berechnetes (E) Pulverdiffraktogramm (Cu K α) von Mo₆Te₈

Weiteres s. Text

8.3.4) Interpretation der Substitutionsversuche mit Mo_6Te_8

Ebenso wie ins $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (s. Abschn. 8.2.2.2) kann Nb auch in den Metallcluster von Mo_6Te_8 eingebaut werden. Der maximal mögliche Anteil von Mo, der durch Nb substituiert werden kann, ist im Mo_6Te_8 jedoch doppelt so groß, also etwa ein Drittel. Dies ist plausibel, betrachtet man die Größe des Tellurwürfels einer Mo_6Te_8 -Einheit. Seine mittlere Kantenlänge ($3,90 \text{ \AA}$ (Chevrel, zitiert in (16))) ist nämlich fast so groß wie die des Iodwürfels in einer $\text{Nb}_6\text{I}_8^{3+}$ -Baugruppe im Nb_6I_{11} ($4,04 \text{ \AA}$), der einen oktaedrischen Nb_6 -Cluster mit $2,84 \text{ \AA}$ mittlerer Seitenlänge enthält (80). Der S-Würfel im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ hat dagegen nur eine mittlere Seitenlänge von $3,47 \text{ \AA}$ (69). Aus diesem Grunde wohl kann die Nb-Substitution im Mo_6Te_8 auch statistisch erfolgen, die Elementarzelle bleibt trigonal. Durch die niedrigere Zahl von Elektronen im Cluster und den größeren Radius der Nb-Atome, kommt es auch hier zu einer Zunahme des Zellvolumens, wenn Nb in den Cluster eingebaut wird. So beträgt das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle V_{rh} von Mo_6Te_8 $348,6 \text{ \AA}^3$, von Mo_5NbTe_8 $350,7 \text{ \AA}^3$ und von $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$ $354,4 \text{ \AA}^3$. Formal entspricht die Substitution zweier Mo-Atome durch Nb einer Erniedrigung der Anzahl bindender Elektronen im Cluster um zwei von 20 e auf 18 e. Die Zunahme des Zellvolumens ist daher ähnlich wie zwischen $\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$ (22 e) und Mo_6Te_8 .

Ein Einbau von Ta ins Mo_6Te_8 ist ebenfalls bis zu zwei Atomen Ta pro Cluster möglich. Das Volumen der Elementarzelle steigt dabei ebenfalls an (auf $351 \text{ \AA}^3$), da Ta genau wie Nb ein Elektron weniger als Mo und fast den gleichen Radius wie Nb ($1,353 \text{ \AA}$ (68)) hat.

Interessanterweise läßt sich auch ein pseudo-binäres Mo,W-Tellurid mit Chevrel-Struktur dar-

stellen. Dabei läßt sich ebenfalls bis zu ein Drittel des Molybdäns gegen Wolfram austauschen. Erwartungsgemäß führt dies zu keiner Änderung der Gitterkonstanten, da sich gegenüber Mo_6Te_8 die Zahl der Elektronen pro Cluster nicht ändert und kaum ein Unterschied zwischen den Radien von Mo und W besteht.

Eine recht gute Korrelation findet man bei den pseudobinären Telluriden zwischen der (formalen) Zahl von Elektronen pro Cluster und dem Verhältnis zwischen den hexagonalen Achsen $(c/a)_{\text{hex}}$. Dies ist in Abb. 19 dargestellt.

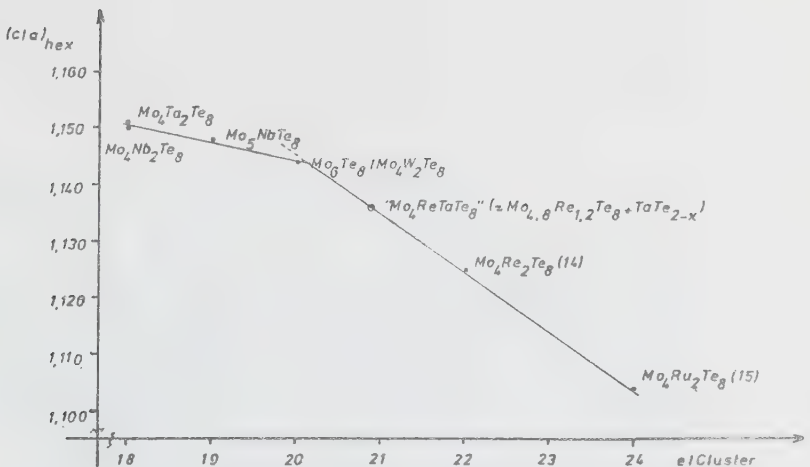


Abb. 19 Zusammenhang zwischen der Zahl der Elektronen pro Cluster und dem $(c/a)_{\text{hex}}$ -Verhältnis bei pseudobinären Telluriden mit Chevrel-Struktur.

Die Unstetigkeit bei Mo_6Te_8 dürfte durch die unterschiedlichen Radien von Nb und Ta ($1,354 \text{ \AA}$; $1,1,353 \text{ \AA}$ (68)) einerseits und Mo, W, Re, Ru ($1,309 \text{ \AA}$; $1,317 \text{ \AA}$ (68); $1,283 \text{ \AA}$; $1,246 \text{ \AA}$ (47)) andererseits hervorgerufen sein, die neben der Anzahl von Bindungselektronen pro Cluster ebenfalls Einfluß auf die Clustergröße haben.

Das $(c/a)_{\text{hex}}$ -Verhältnis von " $\text{Mo}_4\text{ReTaTe}_8$ " beträgt $1,136$ (Tabelle 14). Nach dem Diagramm in Abb. 19 entspräche dies einer Zahl von ca 21 e im Cluster, so daß die Chevrel-Phase kein Tantal enthalten kann. Nimmt man dagegen an, daß nur eine pseudobinäre Mo, Re-Phase entstanden ist, sollte deren Zusammensetzung etwa $\text{Mo}_{4,8}\text{Re}_{1,2}\text{Te}_8$ sein, und sie sollte daher 21,2 Elektronen pro Cluster haben, wie man es auch aus den experimentell bestimmten Gitterkonstanten schließen würde. Im Einklang damit ist die starke Intensität von TaTe_2 -Reflexen im Pulverdiffraktogramm von " $\text{Mo}_4\text{ReTaTe}_8$ ".

Die Zahl von zwei Fremdatomen pro Cluster scheint in die Grenze im Mo_6Te_8 darzustellen. Sie gilt unabhängig von der Zahl der Valenzelektronen des Fremdmetalles, so daß auch in diesem Fall die Valenzelektronenkonzentration (VEK) im Cluster kaum für die Stabilitätsbereiche der einzelnen $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{Te}_8$ -Phasen verantwortlich sein kann. Eher könnte man sich vorstellen, daß die Clustergröße entscheidend ist. Ein zu großer Cluster dürfte dabei genauso ungünstig sein wie ein zu kleiner, da einmal das Nichtmetallgitter aufgeweitet werden müßte, im anderen Fall keine guten Bindungen mehr zwischen den Metall- und Nichtmetallatomen möglich sind.

Daß die Valenzelektronenkonzentration keine Möglichkeit bietet, die Darstellungsmöglichkeit bestimmter pseudobinärer Chevrel-Phasen theoretisch vorherzusagen, zeigen auch die Versuche zum Metalleinbau in $\text{Mo}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Te}_8$ -Phasen. Es gelang weder die Stabilisierung von $\text{Mo}_2\text{Ta}_4\text{Te}_8$ durch Zusatz von Ni, noch der Einbau von Pb oder Sn ins $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$. Obwohl $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Ta}_4\text{Te}_8$ formal gleich viel

Elektronen im Cluster haben sollte wie Mo_6Te_8 , bildet sich eine entsprechende Chevrel-Phase nicht. Bereits früher war darauf hingewiesen worden, daß es nicht möglich ist, dem PbMo_6S_8 und REMo_6S_8 (RE = Seltene Erde) entsprechende, ternäre Telluride zu synthetisieren (8), da das Elektronendefizit des Mo_6 -Clusters im Mo_6Te_8 geringer als im Mo_6S_8 sei d.h., daß die bindenden Orbitale des Clusters im Mo_6Te_8 durch eine größere Kovalenz der Mo-Te-Bindungen bereits so weit gefüllt sind, daß sie keine zwei oder drei Elektronen mehr aufnehmen können, wie dies in einem stöchiometrischen PbMo_6Te_8 oder REMo_6Te_8 der Fall wäre (10). In diesem Fall sollte es jedoch möglich sein, ins $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ -Gitter zusätzlich Blei oder Zinn einzubauen, da die Zahl der Elektronen pro Cluster gegenüber dem Mo_6Te_8 um zwei gesenkt worden wäre. Das Experiment zeigt aber, daß sich die Chevrel-Phasen $\text{PbMo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ und $\text{SnMo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ nicht bilden.

8.4) Sprungtemperaturmessungen

Die kritischen Temperaturen T_C einiger Proben wurden im Kernforschungszentrum Karlsruhe und in der Kernforschungsanlage Jülich gemessen. Es ergaben sich die in Tabelle 18 zusammengestellten Werte. Wie man sieht, traten kaum Veränderungen der Sprungtemperaturen der Phasen durch die Substitution des Molybdäns ein.

Bei den Telluriden bestätigte sich, was früher schon festgestellt worden war (15), daß nämlich nur Phasen mit einer höheren Zahl von Elektronen im Cluster als Mo_6Te_8 Supraleitung zeigen ($\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$: $T_C = 3,5 \text{ K}$ (14); Mo_5RuTe_8 : $T_C = 2 \text{ K}$).

Bei den binären Sulfidphasen scheint es dagegen anders zu sein. Während Mo_6S_8 bis zu 1,1 K nicht supraleitend wird (102), hat Mo_5NbS_8 eine kritische Temperatur von 1,8 K.

Tabelle 18 Kritische Temperaturen einiger in dieser Arbeit dargestellter substituierter Chevrel-Phasen.

Substanz (Versuchsnummer)	T_C [K]
Mo_5NbS_8 (V 52)	1,8 - 1,6
$\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ (V 51)	
Mo_6S_8	<1,1 (102)
" $\text{PbMo}_5\text{NbS}_8$ " (V 43)	13 - 11,5
" $\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ " (V 42)	
PbMo_6S_8 (V 45)	14,1 - 12,5
$\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$ (V 78,80)	<1,1
$\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ (V 75,77)	<1,1
Mo_6Te_8	<1,1 (102)

Dies könnte die Folge eines gewachsenen Abstandes zwischen den Clustern sein, der durch das größere Zellvolumen von Mo_5NbS_8 hervorgerufen sein könnte, und der zu einem schmäleren Leitungsband und damit zu einer höheren Zustandsdichte am Fermi-Niveau und höherem T_C führen sollte. Andererseits muß man aber bedenken, daß auch der Cluster selber durch die gesunkene Zahl von Elektronen und die längeren Nb-Mo-Bindungen im Cluster größer geworden ist. Dies könnte die Zunahme des Interclusterabstandes durch den Anstieg des Zellvolumens wieder kompensieren. Eine endgültige Klärung kann nur durch künftige Einkristalluntersuchungen erfolgen.

2) Versuche zur Einkristallzüchtung von Chevrel-Phasen

9.1 Bekannte Methoden

Generell ist die Einkristallzüchtung von Chevrel-Phasen ein schwieriges Problem.

In der Literatur findet man neben einigen substanzspezifischen Methoden, wie der Sublimation von PbMo_6S_8 (41) oder der Einkristallzüchtung in einer Schmelze des ternären Metalles beim PbMo_6S_8 (40) und SnMo_6S_8 (65), drei Wege beschrieben.

- a) 3mm lange Kristalle von $\text{Cu}_{1,8}\text{Mo}_6\text{S}_8$ und $\text{SnMo}_6\text{S}_{8-y}$ erhielt Hauck (40) durch Schmelzen der entsprechenden Phasen in evakuierten, verschweißten Molybdäntiegeln bei 1625 bzw 1680 °C. Dabei kam es jedoch häufig zu Mißerfolgen, weil die Mo-Tiegel mit dem Füllmaterial reagierten und platzten.
- b) Einkristalle (Schmelzlinge, die aus orientierten, kristallinen Domänen bestanden ?) zwischen 1 mm^3 und 3 cm^3 stellten Flükiger et al (81) von zehn verschiedenen Chevrel-Phasen her. Zunächst schmelzen sie die vorgesinterten Phasen (Schmelzpunkte 1550 °C) in Al_2O_3 - bzw BeO -Tiegeln bestimmter Form unter einem Argondruck von 20 bis 100 atm, um die Diffusionsgeschwindigkeit der verdampften, flüchtigen Bestandteile der Phasen in den Gasraum zu senken. Durch langsames Abkühlen dieser Schmelzen (Geschwindigkeit 5 bis 30 °C/min) erhielten sie die Einkristalle (Bridgeman-Stockbarger-Technik).
- c) Kleine, jedoch für Strukturuntersuchungen geeignete Einkristalle wurden vielfach beim Sintern stöchiometrischer Gemische der entsprechenden Elemente erhalten (2,3,9,28).

Die Methoden a und b haben einmal den Nachteil, sehr aufwendig zu sein und funktionieren nur bei bestimmten Phasen, im wesentlichen bei ternären. Die quantitative Zusammensetzung der Phasen ist schwierig zu steuern. Das gilt besonders für Methode b, wo wegen der Verdampfungsverluste beim Schmelzen bestimmte Zusammensetzungen eingehalten werden müssen, die man durch Versuche bestimmen muß, damit die Endzusammensetzung der Proben noch innerhalb des Gebietes liegt, in dem die jeweilige Chevrel-Phase rein gebildet wird. Auch beim Sintern (Methode c) erhält man nur von bestimmten Chevrel-Phasen Einkristalle. Insbesondere die pseudobinären Phasen mit gemischtem Cluster fielen bisher nur als Pulver an (14,15). Hinzu kommt, daß auch dies Verfahren sehr empfindlich zu sein scheint. Eigene Versuche, in der Literatur (2,3) beschriebene Einkristallzüchtungen von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ und Mo_6Se_8 zu reproduzieren, scheiterten immer, obwohl die (angegebenen) Bedingungen genau eingehalten wurden (V 18,21,22,31,66,67).

Über Einkristallzüchtungen durch chemischen Transport findet man wenig Literatur ((19) zitiert in (81),93), wohl deshalb, weil ein Mo-Transport mit Iod, dem gebräuchlichsten Transportmittel, im interessanten Temperaturbereich über 1000°C nicht möglich ist (82). Einige Orientierungsversuche, Mo_6Se_8 -Kristalle durch Transportreaktionen mit einem $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch als Transportmittel (83) herzustellen (V 68,69), lieferten erst bei Temperaturen um 1250°C wenige, sehr kleine Kristalle.

9.2 Gasphasenabscheidung von Chevrel-Phasen

9.2.1 Allgemeines

Von vielen Substanzen kann man durch Gasphasenabscheidung flüchtiger Verbindungen ihrer Komponenten auf einem heißen Substrat saubere, gut ausgebildete Einkristalle erhalten (Chemical Vapor Deposition). Ohne größere apparative Probleme ermöglicht die CVD-Methode, sehr hohe Substrat- und damit Reaktionstemperaturen zu verwenden, und, stehen geeignete flüchtige Verbindungen der Komponenten zur Verfügung, läßt sich über eine Regulierung ihrer Dampfdrucke die Zusammensetzung und durch Regulierung des Gesamtteilchenangebotes die Kristallinität des abgeschiedenen Produktes oftmals gut steuern.

Im Hinblick auf die Einkristallzüchtung pseudo-binärer Chevrel-Phasen wurde daher die CVD-Methode untersucht.

9.2.2 Auswahl des Stoffsystems

Das Mo-Se-System erschien am geeignetesten, da einerseits Mo_6Se_8 bis zu hohen Temperaturen stabil ist und andererseits in MoCl_5 und SeCl_4 zwei Verbindungen zur Verfügung stehen, die bei handhabbaren Temperaturen (bis 160°C) bereits merkliche Dampfdrucke besitzen. Das gilt auch für WCl_6 , NbCl_5 und TaCl_5 (91).

Eine Durchsicht der einschlägigen Literatur ergab, daß sich Mo bei Temperaturen über 850°C in H_2 - oder besser in Ar-Atmosphäre gut aus MoCl_5 bildet (84, 85). Nachdem dies überprüft war (V 85) und festgestellt worden war, daß bei diesen Temperaturen in Ar auch Se aus SeCl_4 erhalten wird (V 86), wurde das System $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4/\text{Ar}$ zur Abscheidung der Mo-lybdänselenide gewählt. Als Substrat wurde wegen

der guten mechanischen Handhabbarkeit ein 2 mm starker Tantaldraht verwendet, der elektrisch beheizt wurde.

9.2.3 Abscheidungen durch Kopyrolyse von MoCl_5 / SeCl_4 /Ar

Die folgenden Versuche wurden in der in Abschnitt 10.2 beschriebenen Apparatur ausgeführt.

Als Substrattemperatur wurde zunächst 1150°C gewählt, eine Temperatur, bei der man Mo_6Se_8 auch durch Sintern aus den Elementen erhalten kann. Im Versuch 87 wurde der Dampfdruck von MoCl_5 auf 10 Torr, der von SeCl_4 auf 13,3 Torr eingestellt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Ar über beiden Halogenidvorräten war gleich und betrug ca. 1,5 l/h. Formal war daher das Molverhältnis zwischen MoCl_5 und SeCl_4 im Synthesegas 3 : 4. Die Pyrolysedauer betrug 2 h. Während sich im gesamten Reaktionsrohr ein uneinheitlicher rot-schwarzer Belag gebildet hatte, der nicht näher charakterisiert wurde (er entstand bei allen Pyrolyseversuchen), waren am Ta-Draht überall dritenartige, silbriggraue Gebilde aufgewachsen, die mit einer Debye-Scherrer-Aufnahme als MoSe_2 identifiziert wurden. Die Röntgenreflexe waren nicht besonders scharf, was für eine dürftige Kristallinität des Produktes spricht. Die Gitterkonstanten ergaben sich zu $a_{\text{hex}} = 3,30 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 12,95 \text{ \AA}$ ($3,2854 \text{ \AA}$; $12,918 \text{ \AA}$ (92)). Ein schwacher Reflex ($d = 2,22 \text{ \AA}$) wurde elementarem Mo zugeordnet.

Auch bei niedrigeren Substrattemperaturen entstand bei sonst gleichen Bedingungen wie in V 87 nur MoSe_2 (V 88 (1050°C), V 89 (1000°C), V 90 (950°C), V 91 (900°C)). Wesentlich höhere Temperaturen als 1150°C konnten dagegen nicht angewendet werden, da es zur Reaktion der abgeschiedenen Molybdänselenide

mit dem Tantal des Substrates kam. Sowohl bei 1480 °C als auch bei 1350 °C und 1300 °C (V 92, 93, 94; übrige Bedingungen wie V 87) entstanden graue Überzüge auf dem Substrat, deren Debye-Scherrer-Aufnahme darauf hindeutet, daß es sich um Ta_2Se_3 (86) handelt. Mit letzter Sicherheit kann dies allerdings nicht behauptet werden, da infolge der schlechten Kristallinität auch diese Produkte nur sehr unscharfe Röntgenaufnahmen erhalten wurden, so daß die sichere Identifizierung einer monoklinen Substanz wie Ta_2Se_3 schwierig ist. Da Ta_2Se_3 isomorph ist mit Mo_2S_3 und Nb_2Se_3 , und zumindest von diesem bekannt ist, daß beträchtliche Mengen von Nb durch Mo substituiert sein können (50), wäre das Entstehen einer $Ta_{2-x}Mo_xSe_3$ -Phase nicht verwunderlich. Eine Reaktion des abgeschiedenen Produktes mit dem Substrat mußte auf jeden Fall verhindert werden. Die Verwendung eines bei diesen Temperaturen chemisch inerten Substrates, wie etwa BN-überzogene Wolframträger, die induktiv geheizt würden, hätte eine völlig anders konstruierte Apparatur erfordert, so daß auf weitere Versuche mit Substrattemperaturen oberhalb 1200 °C verzichtet wurde.

In den nächsten Versuchen (V 95, 96, 97, 98) wurde daher die Temperatur des $SeCl_4$ -Vorrates und damit dessen Dampfdruck sukzessive gesenkt; die übrigen Versuchsparameter waren die gleichen wie in Versuch V 87. In V 97 betrug der Dampfdruck von $SeCl_4$ nur noch 1,5 Torr gegenüber 10 Torr $MoCl_5$ -Druck d.h., im Gasraum herrschte ein Verhältnis Mo : Se wie 6,7 : 1. Trotzdem konnte weder in diesem Versuch noch in V 95 und V 96 die Bildung von $MoSe_2$ unterdrückt werden. Im Versuch V 98, bei dem das noch extremere Molverhältnis von 10 : 1 zwischen $MoCl_5$ und $SeCl_4$ im Synthesegas eingestellt wurde, entstand dagegen ein homogener, grauer Überzug, dessen Röntgenaufnahme nur mehr die Linien von metallischem Molybdän zeigte.

In einer weiteren Versuchsreihe (V 99, 100, 101, 102)

wurde bei 1000 °C Substrattemperatur gearbeitet. Die Temperaturen der Halogenidvorräte wurden möglichst hoch gewählt, um Verfälschungen der Temperatur in den Verdampfergefäßen durch das nicht vorgewärmte Trägergas möglichst gering zu halten. Die Temperatur des MoCl_5 -Vorrates wurde auf den höchsten apparativ möglichen Wert (160 °C) eingestellt. Um die SeCl_4 -Temperatur nicht zu stark senken zu müssen, wurde das Molverhältnis der Komponenten im Synthesegas durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases Argon über den einzelnen Halogenidvorräten gesteuert. Außerdem wurde dadurch, daß beide Halogenide nicht mehr in Schiffchen, sondern direkt in die Vorratsgefäße eingefüllt wurden, dafür gesorgt, daß die Oberfläche der Halogenide größer war, und sie gleichmäßiger erwärmt wurden. Im einzelnen wurden folgende Mo-Se-Verhältnisse eingestellt 1,5 : 1 (V 99), 3 : 1 (V 100), 6 : 1 (V 101) und 6,15 : 1 (V 102). Wieder wurde in allen Versuchen MoSe_2 in Form von knollenartigen Abscheidungen auf dem Ta-Draht erhalten.

Daß trotz der hohen MoCl_5 -Anteile des Pyrolysegases immer MoSe_2 abgeschieden wurde, überrascht, da im Mo-Se-System Mo_6Se_8 die metallreichste, bei diesen Temperaturen stabile Phase ist. Als Erklärung bot sich zunächst einmal an, daß im Synthesegas gar kein MoCl_5 -Überschuß geherrscht hatte, wie dies auf Grund der eingestellten Temperaturen des MoCl_5 -Vorrates angenommen worden war, etwa weil die aktive Oberfläche des MoCl_5 -Pulvers durch teilweise Hydrolyse zu stark verkleinert war. Um eine gute Verdampfung zu gewährleisten, wurde in den Versuchen V 103, 104 für den MoCl_5 -Vorrat mit 200 °C eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes (194 °C (91)) gewählt, entsprechend einem Dampfdruck von 150 Torr. Dazu mußte eine veränderte Apparatur (Abschn. 10.2) verwendet werden, die jedoch den Nachteil hatte, daß sie nur wenig unter-

schiedliche Temperaturen zwischen beiden Halogeniden erlaubte. Unterschiedliche Stömungsgeschwindigkeiten des Trägers über MoCl_5 und SeCl_4 konnten nicht eingestellt werden. Die SeCl_4 -Temperatur betrug 160°C , der Dampfdruck 200 Torr; der Ar-Strom hatte eine Geschwindigkeit von 11/h (V 103) und 21/h (V 104), das Molverhältnis im Synthesegas zwischen Mo und Se daher 6 : 8. Beide Versuche führten jedoch wieder zur Abscheidung von MoSe_2 ; einziger Unterschied zu früheren Versuchen war eine höhere Ausbeute an MoSe_2 auf Grund der höheren Tensionen der Halogenide.

Faßt man die Ergebnisse aller Versuche zusammen, so scheint es, als ob die abgeschiedene Phase unabhängig ist von der molaren Zusammensetzung des Synthesegases d.h., im Synthesegas scheint ein anderes Molverhältnis zwischen Mo- und Se-Teilchen zu herrschen als auf dem Substrat. Dort mußte es ca 1 : 2, auf jeden Fall außerhalb des Phasengebietes von Mo_6Se_8 sein, auch wenn im Synthesegas ein MoCl_5 -Überschuß herrschte. Dies könnte einmal an einem wesentlich ungünstigeren Zersetzungsgleichgewicht von MoCl_5 , gemessen an dem von SeCl_4 , das durch die nur in geringem Maße möglichen Variationen der Dampfdrucke beider Komponenten nicht ausgeglichen werden kann, liegen. Es würden dann immer mehr Se-Teilchen am Substrat sein als Mo-Spezies, so daß sich die stabile selenreiche Phase MoSe_2 bilden müßte. MoCl_5 soll sich jedoch bei $900 - 1000^\circ\text{C}$ bereits gut zersetzen (85). Es scheint daher eine andere Erklärung wahrscheinlicher zu sein, daß nämlich MoCl_5 und SeCl_4 infolge der Strahlungswärme des Substrates bereits vor Erreichen des Ta-Drahtes zu einem Molybdänselenhalogenid reagieren, in dessen Molkül ein Mo-Se-Verhältnis von 1 : 2 bereits vorgebildet ist. Daß dies möglich ist, zeigt das Beispiel des $\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Cl}_4$, das

sich aus MoCl_3 und Se bei relativ niedrigen Temperaturen bildet und sich unter Schutzgas bei 450°C , in H_2 -Athmosphäre bei 265°C zu MoSe_2 und Cl_2 zersetzt (87). Sollte sich eine ähnliche Verbindung bei den hier beschriebenen Versuchen gebildet haben, wäre allerdings durch Pyrolyse des überschüssigen MoCl_5 elementares Mo als zweites Produkt zu erwarten. Schwache Röntgenlinien von Mo wurden jedoch nur in der Debye-Scherrer-Aufnahme eines Produktes (V 87) gefunden.

Ein Versuch (V 105), den MoCl_5/Ar -Strom erst kurz vor dem Substrat mit dem SeCl_4/Ar -Strom zu mischen, schlug aus apparativen Gründen fehl. Ein weiteres Vorgehen in dieser Richtung hätte eine neue Apparatur nötig gemacht. Darauf wurde jedoch verzichtet, weil ein homogenes Synthesegasgemisch als Voraussetzung für die Abscheidung reiner Phasen anzusehen ist. Dies gilt besonders für die Abscheidung pseudobinärer Chevrel-Phasen, bei denen eine Kopyrolyse dreier Komponenten nötig wäre.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß ein Molybdänselenid, nämlich MoSe_2 , durch Kopyrolyse von MoCl_5 und SeCl_4 bei $900 - 1150^\circ\text{C}$ im Ar-Strom abgeschieden werden kann. Es entsteht jedoch nur in geringer Menge und schlechter Kristallinität. Mo_6Se_8 konnte nicht erhalten werden, da es nicht gelang, ein entsprechendes Mo-Se-Verhältnis auf dem Substrat zu erreichen, entweder, weil sich vor der Pyrolyse in der Nähe des Substrates aus beiden Komponenten ein Molybdänselenochlorid bildet, bei dessen Zersetzung immer MoSe_2 entsteht, oder aber die Lage des Zersetzungsgleichgewichtes von MoCl_5 bei diesen Temperaturen noch so ungünstig ist, daß auch bei einem sechsfachen Überschuß von MoCl_5 im Synthesegas am Substrat noch immer ein Überschuß von Se-Teilchen herrscht. Sinnvoll wären sicher noch Versuche mit einem anderen Pyrolyse-

System. Man könnte etwa $\text{Mo}(\text{CO})_6/\text{H}_2\text{Se}/\text{Ar}$ verwenden, das größere Variationen des Synthesegases erlauben würde. Gleichzeitig könnte man durch Verwendung inerteerer Substrate einen nach oben weiteren Temperaturbereich erschließen.

10) Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Möglichkeit zu untersuchen, das Molybdän der Chevrel-Phasen durch Wolfram, Niob oder Tantal zu substituieren. Diese Metalle wurden gewählt, weil sie alle in bestimmten Subhalogeniden oktaedrische Metallcluster bilden, und insbesondere manche Wolfram- und Niob- ebenso wie auch Molybdänsubhalogenide aus $(Me_6Hal_8)^{n+}$ -Baugruppen gleicher Geometrie bestehen wie die Mo_6X_8 -Bausteine der Chevrel-Phasen. Außerdem sollte versucht werden, durch Gasphasenabscheidung, einkristalline Chevrel-Phasen (Mo_6Se_8) zu erhalten.

Die Substitutionsversuche wurden an drei verschiedenen Chevrel-Phasen, Mo_6S_8 ($Ni_2Mo_6S_8$), $PbMo_6S_8$ und Mo_6Te_8 , vorgenommen.

Zur Darstellung der substituierten Chevrel-Phasen wurden stöchiometrische Gemische der Elemente (bei den Blei-Phasen wurde statt Pb PbS eingesetzt) längere Zeit (einige Stunden bis zu mehreren Wochen) auf Temperaturen zwischen 1100 und 1300 °C erhitzt. $Mo_{6-x}Me_xS_8$ ist aus den Elementen nicht darstellbar und mußte über das ternäre $Ni_2Mo_{6-x}Me_xS_8$ hergestellt werden, aus dem das Ni mit HCl herausgelöst werden kann.

Im einzelnen wurden Gemische folgender Zusammensetzung zur Reaktion gebracht:

- 1.) $Mo_{6-x}W_xS_8$; $x = 2; 4; 6$
- 2.) $PbMo_{6-x}W_xS_8$; $x = 0; 1/2; 1; 2; 6$
- 3.) $Ni_2Mo_{6-x}W_xS_8$; $x = 0; 1/2; 1; 2$
- 4.) $PbMo_{6-x}Nb_xS_8$; $x = 0; 1/5; 1/2; 1; 2; 4$
- 5.) $Ni_2Mo_{6-x}Nb_xS_8$; $x = 0; 1/2; 1; 2; 3; 4; 5; 6$
- 6.) $Mo_{6-x}Nb_xS_8$; dargestellt aus $Ni_2Mo_{6-x}Nb_xS_8$
- 7.) $Mo_{6-x}Nb_xTe_8$; $x = 0; 1; 2; 3; 5; 5$
- 8.) $Mo_{6-x}Ta_xTe_8$; $x = 2; 4$
- 9.) $Mo_{6-x}W_xTe_8$; $x = 2; 4$

Dabei wurden die in Tabelle 19 unterstrichenen, neuen, substituierten Chevrel-Phasen mit rhomboedrischer (A)

bzw trikliner (B) Elementarzelle in mikrokristalliner, röntgenographisch reiner Form erhalten und eindeutig charakterisiert.

Tabelle 19 In dieser Arbeit neu dargestellte substituierte Chevrel-Phasen mit rhomboedrischer Zelle (A) und trikliner Zelle (B) und ihre Gitterkonstanten (Zum Vergleich: die jeweiligen unsubstituierten Phasen).

(A)

Substanz	$a_{\text{hex}} [\text{\AA}]$	$c_{\text{hex}} [\text{\AA}]$	$a_{\text{rh}} [\text{\AA}]$	$\alpha_{\text{rh}} [^\circ]$	$v_{\text{rh}} [\text{\AA}^3]$
$\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$	9,50	10,238	6,462	94,71	266,7
$\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$	9,500	10,217	6,450	94,74	266,2
$\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$	9,193	11,460	6,537	89,30	279,3
PbMo_6S_8	9,189	11,455	6,536	89,32	279,1
$\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$	9,202	10,904	6,437	91,25	266,6
Mo_6S_8	9,182	10,873	6,422	91,27	264,6
Mo_5NbTe_8	10,20	11,71	7,07	92,42	350,7
$\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$	10,23	11,76	7,09	92,37	354,4
$\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$	10,19	11,73	7,07	92,33	351,0
$\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$	10,20	11,67	7,06	92,54	349,2
Mo_6Te_8	10,19	11,66	7,05	92,53	348,6

(B)

Substanz	$\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$	Mo_5NbS_8
a [Å]	6,875	6,85
b [Å]	6,479	6,61
c [Å]	6,448	6,43
$\alpha [^\circ]$	95,02	90,66
$\beta [^\circ]$	94,49	91,87
$\gamma [^\circ]$	92,19	95,81
v [Å ³]	284,9	289,9

Im Falle der Tellurid-Phasen $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{Te}_8$ ($\text{Me} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{W}$) konnte durch Vergleich der im Pulverdiffraktogramm beobachteten Reflexintensitäten mit berechneten Intensitäten sichergestellt werden, daß das Fremdmetall im Cluster der Phasen eingebaut ist, also wirklich eine Molybdänsubstitution stattgefunden hat, und nicht etwa ternäre Phasen der Zusammensetzung $\text{Me}_y\text{Mo}_6\text{Te}_8$ entstanden sind. Daß bei den verwendeten Stöchiometrien der Ausgangsgemische keine reinen ternären Chevrel-Phasen hätten entstehen können, ist ein zusätzlicher Beweis für die Substitution.

Wegen der fast gleichen Streufaktoren von Mo und Nb, konnte bei den $\text{Ni}_2\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ ($x = 1/2; 1$) und den daraus hergestellten $\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ -Phasen auf Grund der Intensitäten der Pulverreflexe nicht entschieden werden, ob sie Nb im Cluster enthalten. Indirekt wird dies jedoch durch folgende Tatsachen bestätigt:

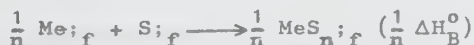
- 1.) Eine Chevrel-Phase mit Nb als ternärem Metall kann nicht aus den Elementen dargestellt werden, ist also nicht stabil.
- 2.) $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und Mo_5NbS_8 sind thermodynamisch nicht stabil und zersetzen sich beim Erhitzen auf 1000°C zu einem Gemisch aus Mo und $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$. Von allen Chevrel-Phasen ist diese Reaktion nur vom Mo_6S_8 bekannt und muß als Folge der geringen Zahl von 20 Elektronen im Cluster der Phase interpretiert werden. $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und Mo_5NbS_8 dürften daher ebenfalls höchstens 20 bindende Elektronen im Cluster haben, was unvereinbar ist einer Zusammensetzung NbMo_6S_8 , da das ternäre Metall immer Elektronen an den Cluster abgibt.
- 3.) Nach dem Herauslösen des Ni aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{S}_8$ durch HCl wurde durch einen qualitativen Nb-Nachweis in der HCl-Lösung, der negativ verlief, sichergestellt, daß das Nb nicht ebenfalls herausgelöst wurde und noch in den binären Phasen enthalten ist. Daher kann es sich bei ihnen auch nicht um Mo_6S_8 handeln.

Beim $\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$ kann auf Grund der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden, ob Nb im Cluster eingebaut ist oder in einer PbMo_6S_8 -Phase zusätzliche ternäre Metallplätze besetzt.

In allen anderen Substitutionsversuchen wurden entweder zusätzlich zu einer der Chevrel-Phasen aus Tabelle 18 andere Chalkogenide des Fremdmetalls, zT auch unumgesetztes Fremdmetall (besonders bei den Wolfram-Versuchen) erhalten oder aber andere Phasen, im wesentlichen Dichalkogenide oder Abkömmlinge von ihnen.

Die Menge des Molybdäns, das durch die doch recht nahe verwandten Metalle W, Nb, Ta substituiert werden kann, scheint also doch recht gering zu sein. Beim Molybdän müssen bestimmte Punkte zusammenkommen, die es erlauben, daß sich diese einzigartige Struktur bildet.

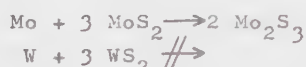
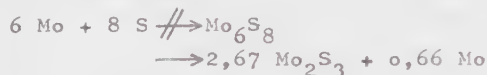
Einmal muß generell die Tendenz zur Bildung niederer Sulfide bei diesen Temperaturen vorhanden sein. Dies hängt mit der Sublimationsenthalpie der Metalle zusammen; ist sie zu hoch, kann dies die Stabilität niederer Sulfide verhindern. Die Sublimationsenthalpie des Metalles M geht nämlich nach dem Born-Haberschen Kreisprozeß in dem Sinne in die Bildungsenthalpie des Metallsulfides ein, daß eine hohe Sublimationsenthalpie die Bildungsenthalpie des entsprechenden Sulfides positiver, das Sulfid also weniger stabil macht. Gemäß der Beziehung:



ist ihr Einfluß auf die Bildungsenthalpie ΔH_B^0 um so größer, je niedriger die Oxidationsstufe des Metalles im Sulfid ist. Weiter ist (unter Vernachlässigung der Reaktionsentropie, da es sich um die Bildung eines festen Stoffes aus zwei festen Ausgangsprodukten handelt) nach folgender Beziehung:



das Subsulfid $\text{MeS}_{x;f}$ dann neben dem Metall stabil, wenn die Reaktionsenthalpie der obigen Reaktion negativ, d.h. die Bildungsenthalpie/Äquivalent von $\text{MeS}_{x;f}$ ($= \frac{1}{x} \Delta H_B^O(\text{MoS}_x)$) negativer ist als die von MoS_y ($= \frac{1}{y} \Delta H_B^O(\text{MoS}_y)$). Andernfalls würde aus einem Reaktionsgemisch der Zusammensetzung $\text{Me} + x \text{S}$ nicht MeS_x sondern ein Gemisch aus Me und MeS_y entstehen. Beispiele für diese Überlegung aus der Chemie des Mo (Sublimationsenthalpie $\Delta H_{\text{Subl}}^{\text{Mo}} = 158 \text{ kcal/Mol}$) und des W ($\Delta H_{\text{Subl}}^{\text{W}} = 202 \text{ kcal/Mol}$) sind folgende Reaktionen:



Im Mo/S-System ist also Mo_2S_3 das neben dem Metall stabile Sulfid (entsteht auch beim Erhitzen von Mo_6S_8), im W/S-System auf Grund der höheren Sublimationsenthalpie des W das Sulfid mit der höheren Oxidationsstufe, WS_2 .

Während beim Mo_6S_8 die zusätzlichen Bindungen, die beim Einbau eines ternären Metalls M in das Gitter entstehen offensichtlich ausreichen, um die ternäre Chevrel-Phase $\text{M}_y\text{Mo}_6\text{S}_8$ gegenüber Mo_2S_3 zu stabilisieren, ist dies beim Wolfram noch nicht der Fall, so daß wolframsubstituierte Sulfide mit Chevrel-Struktur nicht erhalten werden konnten.

Im Gegensatz zu Mo_6S_8 können Mo_6Se_8 und Mo_6Te_8 aus den Elementen erhalten werden, sind also thermodynamisch stabil. Auf Grund der gegenüber dem Mo_6S_8 wesentlich kleineren Mo_6 -Cluster der beiden Phasen wurde dies, im Sinne des "Ionisch-kovalenten Bindungsmodells" der Chevrel-Phasen mit zunehmend kovalenten Bindungen zwischen den Mo- und den Se- bzw Te-Atomen erklärt, die zur Erhöhung der Elektronenzahl im Cluster führen. Dies ist im Einklang mit der Erfahrungstatsache, daß größere (polarisierbare) Anionen eher niedere Oxidationsstufen am Metall stabilisieren können.

Dementsprechend kann im Mo_6Te_8 ein Teil des Molybdäns durch Wolfram substituiert werden.

Im Falle von Niob kann die Stabilität des festen Metalles jedoch nicht ausschlaggebend dafür sein, daß sich keine den Chevrel-Phasen analoge Verbindung bildet. Niedere Sulfide von Niob sind nämlich bekannt, eines sogar mit dem gleichen Metall-Schwefel-Verhältnis wie die Chevrel-Phasen, Nb_3S_4 . Die Nb_3S_4 -Struktur ist jedoch völlig anders als die der Chevrel-Phasen. Dies deutet auf einen weiteren Punkt, der eine wichtige Rolle für die Stabilität des Gitters der Chevrel-Phasen spielt, hin, die Größe des Metallclusters.

Diese wird einmal von der Zahl bindender Elektronen pro Cluster beeinflusst. Aus Untersuchungen von Yvon weiß man, daß eine höhere Zahl von Elektronen im Cluster dazu führt, daß dieser kleiner wird. Dies geschieht jedoch nicht symmetrisch, sondern es verändern sich im wesentlichen nur die Mo-Mo-Intraclusterbindungen, die in Richtung der rhomboedrischen $\bar{3}$ -Achse, also in Richtung der hexagonalen c-Achse (c_{hex}), verlaufen ($d_{\text{intra}}(1)$). Chevrel-Phasen, in denen Cluster-molybdänatome durch Metallatome mit mehr Valenzelektronen substituiert sind, haben daher ein kleineres Zellvolumen und eine kürzere c_{hex} -Achse als die entsprechenden unsubstituierten Phasen, während umgekehrt der Einbau von Metallatomen mit weniger Valenzelektronen zu Phasen mit größeren Zellvolumina und längeren c_{hex} -Achsen führt. Dies wird deutlich, wenn man die Gitterkonstanten von $\text{Mo}_4\text{Re}_2\text{Te}_8$ (formal 22e/Cluster; $a_{\text{hex}} = 10,225 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 11,508 \text{ \AA}$; $v_{\text{rh}} = 345,7 \text{ \AA}^3$), Mo_6Te_8 (20e/Cluster; $a_{\text{hex}} = 10,19 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 11,66 \text{ \AA}$; $v_{\text{rh}} = 348,6 \text{ \AA}^3$), $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$ (20e/Cluster; $a_{\text{hex}} = 10,20 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 11,67 \text{ \AA}$; $v_{\text{rh}} = 349,2 \text{ \AA}^3$) und $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$ (18e im Cluster; $a_{\text{hex}} = 10,23 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 11,76 \text{ \AA}$; $v_{\text{rh}} = 354,4 \text{ \AA}^3$) miteinander vergleicht.

Während es hier zu einer kontinuierlichen Änderung der Gitterparameter mit der Zahl der Elektronen/Cluster kommt, liegen die Verhältnisse bei den 3 Phasen $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ und $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ komplizierter.

Wie aus Tabelle 19 zu entnehmen ist, folgt einer leichten Zunahme des Zellvolumens (und von c_{hex}) vom $Ni_2Mo_6S_8$ ($V_{rh} = 266,2 \text{ \AA}$) zum $Ni_2Mo_{5,5}Nb_{0,5}S_8$ ($V_{rh} = 266,7 \text{ \AA}$) eine viel drastischere, wenn weitere 0,5 Mol Mo durch Nb substituiert werden. Hinzu kommt, daß $Ni_2Mo_5NbS_8$ ($V = 284,9 \text{ \AA}^3$) keine rhomboedrische, sondern eine triklin (verzerrt rhomboedrische) Elementarzelle besitzt, so daß man einen geordneten Einbau von Nb in die Metallcluster annehmen muß, während im $Ni_2Mo_{5,5}Nb_{0,5}S_8$, in dem nur ein Nb-Atom auf jeden zweiten Cluster kommt, der Nb-Einbau noch statistisch erfolgen kann, und die trigonale Symmetrie des Gitters daher erhalten bleibt, wie bei den Telluriden. Ein zweiter Faktor, der die Größe der Metallcluster bestimmt, und der sich bei den Telluriden weniger auswirkt, scheint beim Einbau von Nb ins $Ni_2Mo_6S_8$ von Bedeutung zu werden, nämlich die unterschiedlichen Atomradien von Molybdän und Niob. Nach der Paulingschen "Bondordergleichung":

$$d_n = d_1 - 0,6 \log n$$

n = Bindungsordnung, d_n = Länge einer Bindung der Ordnung n , d_1 = Länge einer entsprechenden Einfachbindung ($d_1^{Mo-Mo} = 2,618 \text{ \AA}$, $d_1^{Mo-Nb} = 2,663 \text{ \AA}$)

kann man die Bindungsordnung der Mo-Mo-Intraclusterbindungen im $Ni_2Mo_6S_8$ berechnen ($d_{intra}^{Mo-Mo}(1) = 2,765 \text{ \AA}$; $n = 0,57$; $d_{intra}^{Mo-Mo}(2) = 2,691 \text{ \AA}$, $n = 0,76$) und daraus die Länge entsprechender Mo-Nb-Intraclusterbindungen abschätzen und erhält die Werte $d_{intra}^{Mo-Nb}(1) = 2,82 \text{ \AA}$ und $d_{intra}^{Mo-Nb}(2) = 2,75 \text{ \AA}$ für die entsprechenden Bindungen im $Ni_2Mo_5NbS_8$. Besonders $d_{intra}^{Mo-Nb}(2)$ ist wesentlich größer als die $d_{intra}(2)$ -Werte aller bisher untersuchten Chevrel-Phasen ($d_{intra}(2) \approx 2,70 \text{ \AA}$), daher ist der Unterschied zwischen den Zellvolumina von $Ni_2Mo_6S_8$ und $Ni_2Mo_5NbS_8$ verständlich. Daß es zu einer Gitterverzerrung kommt, ist ebenfalls einzusehen, da bereits im

$\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ der Mo_6 -Oktaeder (mittlere Kantenlänge $2,726 \text{ \AA}$) ziemlich groß für den S_8 -Würfel (mittlere Kantenlänge $3,465 \text{ \AA}$) ist, wie ein Vergleich mit der Kantenlänge K eines Oktaeders zeigt, dessen Eckpunkte genau in der Mitte der Würfelflächen lägen ($K = 3,465/\sqrt{2} = 2,54 \text{ \AA}$). Im Mo_6Te_8 ist der Chalkogenwürfel dagegen um ca 11% größer und kann daher einem entsprechend größeren Metalloktaeder Platz bieten (mittlere Kantenlänge des Te -Würfels $3,892 \text{ \AA}$, mittlere Kantenlänge des Mo_6 -Clusters $2,736 \text{ \AA}$, Kantenlänge K eines "idealen" Oktaeders $2,752 \text{ \AA}$). Das dürfte der Grund sein, warum im Mo_6Te_8 doppelt soviel Mo durch Nb substituiert werden kann wie im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$. Ein (Mo_4Nb_2) -Cluster würde wahrscheinlich eine so starke Veränderung des Gitters von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ erfordern, das das System ausweicht, und neben $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ Niobschichtsulfide gebildet werden. Die bessere Raumauffüllung durch die größeren Pb -Atome im PbMo_6S_8 läßt offenbar Gitterverzerrungen in noch geringeren Maße zu als dies im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ möglich ist. Daher kann ins PbMo_6S_8 nur eine minimale Menge Niob eingebaut werden ($\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$).

Eine leichte Veränderung der Sprungtemperatur T_C einer Phase durch die Substitution des Molybdäns konnte nur beim Mo_6S_8 festgestellt werden. Während nämlich Mo_6S_8 bis zu $1,1 \text{ K}$ nicht supraleitend ist, wurde für Mo_5NbS_8 ein $T_C = 1,8 \text{ K}$ ($\Delta T_C = 0,2 \text{ K}$) gemessen.

Die Darstellung von Mo_6Se_8 durch Gasphasenabscheidung (Koppyrolyse von MoCl_5 und SeCl_4 im Ar -Strom an einem heißen Ta -Dräht als Substrat) wurde versucht, um festzustellen, ob auf diese Weise Einkristalle von Mo_6Se_8 bzw in einem späteren Stadium von substituierten Phasen $\text{Mo}_{6-x}\text{Me}_x\text{Se}_8$ erhalten werden können.

Trotz unterschiedlicher Substrattemperaturen (900 - 1150°C) und einer weitgehenden Variation des Molverhältnisses zwischen MoCl_5 und SeCl_4 im Synthesegas ($1:1,33$ stufenweise bis $10:1$) konnte als einzige binäre Mo - Se -Phase MoSe_2 abgeschieden werden. Dafür könnte es zwei Erklärungen geben:

1.) Bei den verwendeten Temperaturen liegt das Zersetzungsgleichgewicht von MoCl_5 ($2\text{MoCl}_5 \rightleftharpoons 2\text{Mo} + 5\text{Cl}_2$) wesentlich ungünstiger (weiter links) als das von SeCl_4 ($\text{SeCl}_4 \rightleftharpoons \text{Se} + 2\text{Cl}_2$), so daß trotz der verwendeten großen MoCl_5 -Überschüsse im Synthesegas am Substrat die Mo-Partikel im Unterschuß waren, und dort ein zu selenreiches Mo/Se-Verhältnis, außerhalb des Bildungsbereiches der Phase Mo_6Se_8 , geherrscht hat.

2.) Durch die Strahlungswärme des heißen Substrates reagieren MoCl_5 und SeCl_4 bereits im Gasraum vor der Abscheidung zu einem Molybdänselenohalogenid, das sich am Substrat bevorzugt zersetzt und in dessen Molekül bereits ein Mo/Se-Verhältnis von ca 1:2 vorgebildet ist, so daß MoSe_2 als stabile Phase gebildet wird.

11) Versuchsdurchführung und Versuchsaapparaturen

Von der Durchführung her kann man die Versuche im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen, Sinterversuche und Transportreaktionen in Quarzampullen und Pyrolyseversuche.

11.1 Versuche in Quarzampullen

Es wurden Quarzampullen verschiedener Größe verwendet. Bei Transportversuchen hatten sie einen Durchmesser von 20 mm und eine Länge von 100 mm, um den nötigen Temperaturgradienten einstellen zu können, bei Sinterversuchen wurden dagegen möglichst kurze Ampullen (ca 30 mm lang, 10 mm stark) benutzt, um eine möglichst konstante Temperatur in der Ampulle zu gewährleisten. Das Quarzglas stammte von verschiedenen Quellen und war unterschiedlich temperaturresistent. Versuche mit Reaktionstemperaturen oberhalb 1200 °C schlugen daher manchmal fehl, weil die Ampullen zusammenfielen.

An einer HV-Anlage (Druck ca 10^{-5} Torr) wurden die Ampullen unmittelbar vor der Beschickung 3 Stunden bei 1000 °C ausgeheizt (In den wenigen Fällen, wo dies nicht geschehen ist, ist in der tabellarischen Versuchsaufstellung (s. Abschn. 11.5) darauf hingewiesen). Die Ampullen wurden dann mit trockenem Stickstoff belüftet, und die betreffenden Substanzen eingefüllt. Waren sie pulverförmig, mußte durch Verwendung eines langen Trichters dafür gesorgt werden, daß kein Material an der späteren Abschmelzstelle hängen blieb, da sich die Ampullen andernfalls nur schwer oder gar nicht mehr abschmelzen ließen. Danach wurde der Hals der Ampulle an der späteren Abschmelzstelle verjüngt und die Ampulle wieder auf 10^{-5} Torr evakuiert. Enthielt die Ampulle flüchtige Stoffe (z.B. Jod) wurde dabei mit flüchtigem Stickstoff gekühlt. Danach wurde sie abgeschmolzen. Verjüngen und Abschmelzen der Quarzampullen ge-

lang ohne weiteres mit einem Erdgas/Sauerstoff-Handgebläse.

Abgesehen von Transportreaktionen, bei denen die eingewogenen Substanzen als Pulver eingesetzt wurden, wurden sie vor dem Einfüllen zu einer Tablette gepreßt, um die Diffusion der Reaktionspartner ineinander zu erleichtern. Dazu wurden die Komponenten einer Reaktionsmischung abgewogen, in einem Achatmörser zerkleinert und gut vermischt. Danach wurden bei Zimmertemperatur mit einer hydraulischen Presse (IR-Presse) Presslinge hergestellt.

Vor dem Erhitzen wurden die Ampullen mit Aceton und destilliertem Wasser gesäubert, da vor allem Fingerabdrücke zur raschen Kristallisation des Quarzglas führen. In diesem Fall waren nur kurze Reaktionszeiten möglich. Eine beschleunigte Kristallisation wurde auch beim Kontakt der Quarzampullen mit Keramikschutzrohren von Rohröfen beobachtet. Die Ampullen wurden daher zunächst in ein Quarzrohr gesteckt, das dann in das Schutzrohr des Ofens geschoben wurde.

Die Temperatur des Ofens wurde langsam auf 800 °C (Ausnahmen s. Abschn. 11.5) hochgeregelt, und das Reaktionsgemisch bei dieser Temperatur eine Woche vorgesintert, damit die leicht flüchtigen Bestandteile zunächst einmal abreagieren konnten. Die eigentliche Reaktion fand dann bei Temperaturen zwischen 1100 und 1300 °C statt ("Hauptsintern"); die Reaktionszeiten lagen je nach darzustellender Verbindung zwischen einem Tag und mehreren Wochen. Ihre Länge wurde vielfach durch die starke Materialbelastung bei diesen Temperaturen bestimmt. Nach Ende der Reaktion wurden die Ampullen aus dem heißen Ofen genommen und an der Luft abgeschreckt.

In manchen Fällen wurde die Substanz nach einem ersten Hauptsintern erneut im Mörser verrieben, wieder zu einer Tablette gepreßt und in einer neuen Ampulle weitergesintert (s. Abschn. 11.5).

11.2 Pyrolyseversuche

11.2.1 Aufbau der Pyrolyseapparatur

Die Pyrolyseapparatur war so ausgelegt, daß Ko-pyrolysen von drei verschiedenen Halogeniden möglich waren. Die Halogenide konnten auf unterschiedliche Temperaturen ($T_{\max}$ 160 - 170 °C) erhitzt werden, Substrattemperaturen bis weit über 1500 °C waren prinzipiell möglich.

Eine Schemazeichnung der Apparatur findet sich in Abb. 20. Die Glasteile der gesamten Apparatur waren aus Duranglas gefertigt.

Der Hauptteil der Apparatur bestand aus dem Pyrolyserohr R, an das kreuzförmig die drei Halogenidverdampfer V_1, V_2, V_3 angeschmolzen waren. Die Verdampfergefäße und das Pyrolyserohr waren mit Heizmänteln umgeben, durch die heißes Silikonöl gepumpt werden konnte. Die Halogenidverdampfer waren dazu über (die sehr wärmebeständigen und trotzdem beweglichen) Iso-Versinic-Schläuche mit drei Thermostaten $\bar{O}_1, \bar{O}_2, \bar{O}_3$ verbunden, das Pyrolyserohr wurde von dem auf höchste Temperatur geregelten Thermostaten mitbeheizt. Auf die freien Enden der Verdampfer konnten über Normschliffverbindungen (NS 29) die Trägergas-Einleitungsrohre E_1, E_2, E_3 aufgesetzt werden. Die Größe der Verdampfergefäße und der Schliffe an ihren Enden war so, daß 100 mm lange, 15 mm breite und hohe Porzellanschiffchen schnell und bequem hineingeschoben werden konnten. Das Pyrolyserohr R enthielt an einer Stelle ein plangeschliffenes Schaufenster F, durch das die Substrattemperatur mit einem Mikrostrahlpyrometer gemessen werden konnte. Auf das Pyrolyserohr konnte über eine NS-45-Schliffverbindung ein zweites Duranrohr T aufgesetzt werden, an das zwei Glasrohre mit NS-14-Hülse als Halterung für die Stromzuführungen S und ein Abluftstutzen AL angeschmolzen

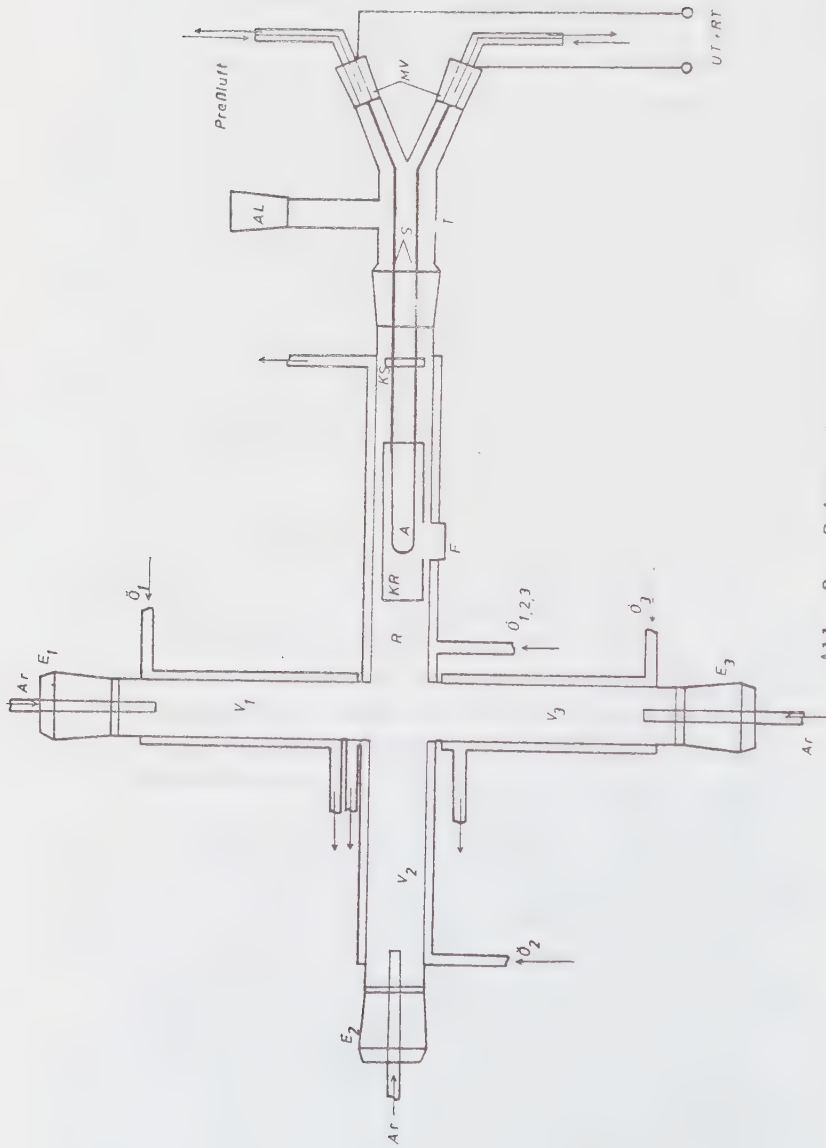


Abb. 20

Schema der Pyrolyseapparatur, die in den Versuchen V 85 bis V 102, V 105 verwendet wurde. Beschreibung s. Abschn. 11.2.1

waren. Die Stromzuführungen S waren aus 2 mm starken und 10 mm breiten Tantalblech. An einem Ende waren sie an einen aus Tantal gefertigten, mit Pressluft kühlbaren NS-14-Kern MV geschweißt, am anderen Ende hatten sie eine dünne ca 5 mm lange Kerbe, in die die plattgehämmerten Enden eines 2 mm starken Ta-Drahtes befestigt werden konnten, der das eigentliche Substrat A darstellte. Die beiden Stromzuführungen waren durch eine Korund-Schablone KS zusätzlich in ihrer Lage stabilisiert. Das Substrat A war u-förmig gebogen. Um das Pyrolyserohr bei einem evtl. Abfallen des heißen Ta-Substrates zu schützen, war an der entsprechenden Stelle ein Korundrohr KR (mit Aussparung vor dem Schaufenster) in das Pyrolyserohr geschoben.

Die drei Gaseinleitungssysteme, über die nachgereinigtes Ar als Trägergas in die Apparatur strömte, bestanden aus je einem Quecksilberüberdruckventil, einem geeichten Strömungsmesser und einer mit Glasscherben gefüllten Kühlfalle.

Das Abluftsystem waren zwei Kühlfallen, die mit CH_3OH /flüssigem Stickstoff gekühlt waren und zum Ausfrieren giftiger Nebenprodukte dienen sollten.

Die Schliffverbindungen im Gaseinleitungssystem waren mit Silikonfett, alle anderen mit Voltaleff-Fett abgedichtet.

Außer den Stromzuführungen S bestand der elektrische Teil der Anlage noch aus dem Regeltransformator RT und einem zusätzlichen Untersetzertrafo UT (Untersetzerverhältnis 10 : 1). Der Niederspannungsausgang von Trafo UT war über 50 mm breite und 5 mm starke Kupferbänder, die nur wenig heiß wurden, mit den Stromzuführungen S verbunden.

Die gesamte Apparatur (außer Ar-Bomben und Trafos) war in einem Abzug aufgebaut.

In Versuch V 105 war in das Rohr R- V_2 ein trichterförmiges Quarzrohr geschoben, dessen dünnes Ende (Durchmesser ca 5 mm) 10 mm vor dem Substrat lag und den MoCl_5/Ar - bis zum Substrat räumlich vom SeCl_4/Ar -Strom trennte.

In den Versuchen V103,104, in denen die MoCl_5 -Temperatur 200°C betrug, mußte eine etwas veränderte Apparatur verwendet werden, da die Verbindungsschläuche zwischen Thermostaten und Verdampfergefäßen für diese Temperatur nicht mehr zugelassen waren. Das Kreuz aus Pyrolyserohr und Verdampfern wurde daher durch ein 400 mm langes Duranglasrohr ersetzt, das genau in die Öffnung eines Rohrofens paßte. Zwei Porzellanschiffchen mit den Halogeniden befanden sich in dem Pyrolyserohr, an einer Stelle, die von der gewünschten Temperatur für das Halogenid abhing. Diese Stellen mußten vorher in einem Eichvorversuch bestimmt werden. Der restliche Teil der Apparatur war nur insoweit geändert, daß das Pyrolyserohr beim Einfüllen der Halogenide auch von der Abluftseite her mit Ar gespült werden konnte; während des Versuches konnte nur ein Ar-Strom über beide Halogenide geleitet werden (s. Abb. 21).

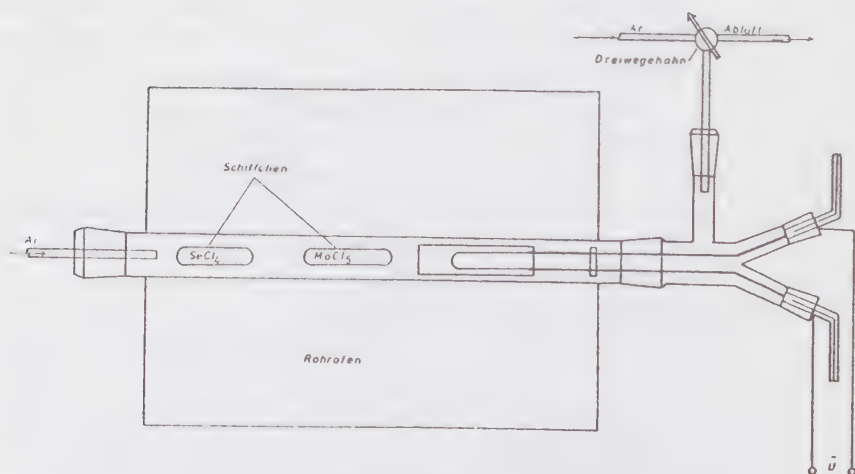


Abb. 21 Veränderte Pyrolyseapparatur für die Versuche V 103,104. Nicht bezeichnete Teile wie in Abb. 20

11.2.2 Durchführung der Kopyrolyseversuche

Der als Substrat verwendete Tantaldraht von 2 mm Stärke wurde u-förmig gebogen, an den Enden plattgehämmert und mit einer Zange in den dafür vorgesehenen Schlitzen der Stromzuführung festgeklemt. Er wurde dann zur Reinigung kurz in Königswasser getaucht, mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und getrocknet. Danach wurde die (ebenfalls gesäuberte) Apparatur zusammengebaut, die Kupferbänder an den Stromzuführungen festgeschraubt, und die gesamte Apparatur für ca 20 min mit Argon gespült. Inzwischen wurden die Thermostaten auf die jeweils gewünschte Temperatur geheizt. Die Temperaturen wurden einer nach Literaturdaten (91) angefertigten Dampfdruckkurve für jedes Halogenid entnommen. Außerdem wurden die Kühlfallen der Anlage mit einem Gemisch aus CH_3OH und flüssigem Stickstoff auf -90°C gekühlt.

Ein Halogenid wurde unter einer gut funktionierenden Stickstoffdusche (besonders wichtig für das sehr hygroskopische MoCl_5) in ein Porzellanschiffchen gefüllt. Während durch zwei Ar-Zuleitungen ein starker Argonstrom lief, wurde der jeweils dritte Halogenidvorratsraum geöffnet und das gefüllte Schiffchen (unter der N_2 -Dusche!) hineingeschoben, das Zuleitungsrohr auch auf dieses Verdampfergefäß wieder aufgesetzt und Ar in starkem Strom durchgeleitet. Danach wurde mit dem zweiten Halogenid ebenso verfahren und, nachdem noch einmal 5 min gut mit Ar gespült worden war, wurden die Ar-Ströme mit Hilfe der Strömungsmesser auf die jeweils gewünschte Geschwindigkeit eingeregelt (Genauigkeit und Konstanz ca $\pm 0,1$ l/h). Jetzt wurde das heiße Öl durch die Verdampfer gepumpt, und nach ca 10 min, damit sich ein konstant zusammengesetztes Synthesegas bilden konnte, das Substrat mit dem Regeltrafo aufgeheizt. Eine Temperaturmessung mit dem Mikrostrahlpyrometer

war während des Versuches nicht möglich, da das nicht beheizte Schaufenster sofort nach Versuchsbeginn beschlug. Daher mußte die Stellung des Regeltrafos jeweils zuvor in einem Eichversuch unter gleichen Bedingungen, aber ohne Halogenide ausprobiert werden. Die Genauigkeit der Temperaturmessung mit dem Pyrometer dürfte $\pm 30^{\circ}\text{C}$ nicht überschritten haben.

Während der üblichen Pyrolysedauer von 120 min waren nur die Gasströmungsgeschwindigkeiten zu kontrollieren, eine Kühlung der Ta-Schliffe an den Stromzuführungen mit Pressluft (die apparativ möglich gewesen wäre) erwies sich als unnötig.

Bei Versuchsende wurde zunächst die Substrattemperatur heruntergeregelt. Damit dies schnell ging, wurden die Ar-Ströme alle auf den maximal möglichen Wert verstärkt. So wurde die Gefahr auf ein Minimum begrenzt, daß sich noch andere Phasen, die nur bei Temperaturen unterhalb der Versuchstemperatur stabil sind, auf dem Substrat abscheiden. Danach wurden die Thermostaten abgeschaltet und die Halogenidverdampfer zusätzlich mit einem Fön gekühlt. Nach ca 30 min wurde das Substrat aus der noch immer durchspülten Anlage entnommen und untersucht.

11.3 Röntgenographische Untersuchungen

Zunächst wurden von allen Produkten Debye-Scherrer-Aufnahmen hergestellt, um die Reaktionsprodukte qualitativ zu charakterisieren.

Zur Bestimmung von Gitterkonstanten wurden Guinieraufnahmen oder Pulverdiffraktogramme (hergestellt mit einem Philips-Diffraktometer PM 8203) verwendet. Dabei wurde entweder Silicium oder Aluminium als interner Standard benutzt.

Die Intensitäten von Guinierreflexen wurden mit einem Graukeil bestimmt und in einer Skala von 10

bis 1 angegeben. Die Intensitätsbestimmung von Röntgenreflexen aus Pulverdiffraktogrammen geschah durch Ausschneiden und Auswägen der Peaks speziell angefertigter Diffraktogramme (Scangeschwindigkeit $1^{\circ}2\theta/\text{min}$ und Papiergeschwindigkeit $2\text{cm}/\text{min}$). Wegen der grösseren Genauigkeit gegenüber der Graukeilmethode wurde hier eine Intensitätsskala von 100 bis 1 verwendet. Textureffekte traten in der Regel nicht auf; sie wurden nur manchmal bei z.T. als Nebenprodukten angefallenen Schichtsulfiden beobachtet. Da deren Reflexintensitäten nur qualitativ interessierten, störte dies nicht.

Indiziert wurden die Pulverdiagramme durch Vergleich mit den Pulverdaten isomorpher Verbindungen oder mit dem Computerprogramm "Pulver" (88). Das Programm benötigt die Angabe ungefährender Gitterkonstanten (auf ca $0,5 \text{ \AA}$ genau) und etwaiger Auslöschungsbedingungen. Bei den substituierten neuen Phasen wurden dazu die Gitterkonstanten der jeweiligen unsubstituierten Muttersubstanz verwendet. Im Falle der triklin verzerrten Chevrel-Phasen gelang die Indizierung ebenfalls, ausgehend von den rhomboedrischen Gitterparametern der nicht verzerrten Muttersubstanz, wobei jedoch alle Gitterparameter zur Variation freigegeben waren.

Natürlich war noch eine Verfeinerung der Ausgangswerte für die Gitterkonstanten nötig. Dies geschah nach dem Least-Squares-Verfahren, entweder auch mit dem Programm "Pulver" oder, in einfacheren Fällen (bis zu hexagonaler Symmetrie), auf einem Taschenrechner. In diesem Falle wurde der relative Fehler der Achsbestimmung $\Delta A/A \sim 1/n(\Delta \sin \theta / \sin \theta_{\text{obs}})$ gesetzt, wobei n die Zahl der beobachteten Reflexe bedeutet; "Pulver" gab die verfeinerten Gitterparameter und deren Standardabweichungen direkt an. Zur Probe ausgeführte Verfeinerungen nach beiden Methoden lieferten praktisch die gleichen Ergebnisse. In den Tabellen dieser Arbeit

sind Gitterkonstanten auf die Anzahl signifikanter Stellen angegeben. Ein einzelner Reflex wurde dann als richtig zugeordnet und indiziert angesehen, wenn der Unterschied zwischen beobachtetem und berechnetem Glanzwinkel weniger als $0,05^\circ$ betrug (Cu-Strahlung).

Mit Hilfe des Programmsystems "Lazy" und "Pulvix" (89) konnten einem bestimmten Strukturmodell und einer bestimmten Aufnahmetechnik entsprechende Pulverdiagramme in Form von Strichdiagrammen (mit dem Glanzwinkel Θ auf der Abszisse und der relativen Intensität des Reflexes auf der Ordinate) erhalten werden. Dabei konnte auch eine für die betreffende Aufnahmetechnik geeignete Winkelauflösung voreingestellt werden, so daß mehrere Reflexe, die in Wirklichkeit nicht mehr aufgelöst wurden, im Strichdiagramm ebenfalls als ein Reflex mit der Summe der Intensitäten aller darunterliegenden Reflexe ausgedruckt wurden. Dies machte einen Vergleich mit den gemessenen Röntgendiagrammen möglich, so daß ein, wenn auch grobes, Strukturbild einer Substanz erhalten werden konnte. Die im allgemeinen gute Übereinstimmung zwischen beobachteten berechneten Reflexintensitäten findet man aus apparativen Gründen nicht für Reflexe unter $\Theta = 10^\circ$. Die Intensität der betroffenen Reflexe wurde deshalb mit einem Graukeil mit der Intensität mehrerer Reflexe mit größeren Glanzwinkeln verglichen und entsprechend eingeordnet. Da diese Intensitäten nie verwendet wurden, wenn Schlußfolgerungen auf eine bestimmte Struktur gezogen wurden, werden solche Schlüsse durch dieses Manko nicht berührt.

11.4 Sonstiges

11.4.1 Analysen

Quantitative Analysen der in Quarzampullen hergestellten Präparate erschienen nicht sinnvoll, weil

erstens nebeneinander entstandene Phasen nicht getrennt werden konnten, und man zweitens auch bei reinen Phasen als Produkten höchstens die eingewogenen Mengen der Bestandteile hätte finden können, da es zu keiner räumlichen Edukt-Produkt-Trennung kam.

Daher wurde nur bei der $\text{Ni}_2\text{Mo}_{6-x}\text{Nb}_x\text{S}_8$ -Versuchsreihe das Nickel quantitativ bestimmt, das aus den einzelnen Proben herausgelöst werden konnte, weil dies Rückschlüsse auf den Gehalt der Proben an der Chevrel-Phase $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ erlaubte. Nickel wurde komplexometrisch bestimmt, durch Rücktitration von überschüssigem Titriplex-III mit ZnSO_4 -Lösung und Indikatorpuffertabletten als Indikator (90). Dabei wurden als Maßlösungen 0,01m Titriplex-III- und 0,01m ZnSO_4 -Lösung verwendet. Blindproben ergaben eine Genauigkeit von $\pm 0,5\%$.

Bei den Pyrolyseprodukten wurde auf eine quantitative Analyse verzichtet, weil Mo_6Se_8 , das eigentlich gewünschte Reaktionsprodukt nicht erhalten werden konnte.

Qualitativ wurde Niob als Niobsäure-Tanninadditionsverbindung nachgewiesen, die sich als orangefarbener Niederschlag bei der Zugabe von Tannin-Lösung zu einer heißen, schwach sauren niobhaltigen Lösung bildet (66).

11.4.2 Dichtemessungen

Die Dichte von mikrokristallinem, pulverförmigem $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ wurde nach der Pyknometermethode bestimmt. Blindversuche mit Mo-Pulver und Benzol, Toluol, Bromoform, Wasser, und einem Wasser-Detergenz-Gemisch hatten ergeben, daß der Fehler bei Verwendung des letztgenannten Gemisches als Pyknometerflüssigkeit am geringsten war (ca -5% gegenüber bis zu -50% bei den anderen Flüssigkeiten). Da sich sowohl Mo als auch $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ in dem Gemisch etwas löste (blaue Farbe)

wurde die Flüssigkeit vor Verwendung einige Tage über Mo-Pulver stehenlassen, abfiltriert und dann sofort verwendet.

Infolge der geringen Teilchengröße wurden beim Mo-Pulver Dichtewerte gemessen, die 3 bis 5% unter den Literaturwerten lagen, also wenig genau waren. Für $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ ergab sich eine Dichte von $7,78 \text{ g/cm}^3$. Dieser Wert liegt zwar erheblich über der röntgenographischen Dichte von unsubstituiertem Mo_6Te_8 (bei gleichen Gitterkonstanten wie $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ ergäbe sich eine Dichte $D_{\text{cal}} = 7,54 \text{ g/cm}^3$), aber auch um ca 7% niedriger als der theoretische Wert für $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ ($D_{\text{cal}} = 8,35 \text{ g/cm}^3$). Wegen der ungenauen Bestimmungsmethode sei er an dieser Stelle nur der Vollständigkeit halber erwähnt.

11.5 Versuche

Falls in der folgenden Tabelle unter dem Stichwort "Durchführung" nichts erwähnt ist, ist die Versuchsdurchführung bei den Versuchen V 1 bis V 84 unter 11.1, bei den Versuchen V 85 bis V 105 unter 11.2 beschrieben.

V 1

<u>Zweck:</u>	Darstellung von W_6S_8 mit Chevrel-Struktur
<u>Einwaage:</u>	2,2062 g (12 mMol) W; 0,5130 g (16 mMol) S
<u>Hauptsintern:</u>	168 h (7 d), 1100 - 1150 °C
<u>Ergebnis:</u>	feines, fast schwarzes Pulver aus WS_2 und W (Debye-Scherreraufnahme)

V 2

Zweck: Darstellung von $\text{Mo}_2\text{W}_4\text{S}_8$ mit Chevrel-Struktur

Einwaage: $0,3838 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Mo};$
 $1,4868 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ W};$
 $0,5130 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 16 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ S}$

Hauptsintern: 168 h (7 d), 1100°C ; 48 h, $1200 - 1220^\circ\text{C}$

Ergebnis: graues Pulver aus $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ und W (evtl Mo) (Debye-Scherrer-Aufnahme)

V 3

Zweck: Darstellung von $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{S}_8$ mit Chevrel-Struktur

Einwaage: $0,7676 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 8 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Mo};$
 $0,7434 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ W};$
 $0,5130 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 16 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ S}$

Hauptsintern: 168 h (7 d), 1100°C ; 48 h, $1200 - 1220^\circ\text{C}$

Ergebnis: graues Pulver aus $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ und W (evtl Mo) (Debye-Scherrer-Aufnahme)

V 4

Zweck: Darstellung von PbS (Galena) als Ausgangssubstanz für die Darstellung von $\text{PbMo}_{6-x}\text{Me}_x\text{S}_8$ -Phasen

Einwaage: $2,0721 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Pb};$
 $0,3206 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ S}$

Durchführung: s. Abschn. 11.1; jedoch: keine Tablette gepreßt, nicht bei 800°C "vorgesintert", sondern

Hauptsintern: 4 h, 400°C ; 1 h, 550°C ; 16 h, 850°C (n. 41)

Ergebnis: silber glänzender Regulus aus PbS (Debye-Scherrer-Aufnahme verglichen mit ASTM-Karte 5-0592)

Diese Versuch wurde öfters wiederholt

V 5

Zweck: Darstellung von PbMo_6S_8 .
Einwaage: $\begin{matrix} 0,2393 \text{ g} \\ 0,5756 \text{ g} \\ 0,2244 \text{ g} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 1 \text{ mMol} \\ 6 \text{ mMol} \\ 7 \text{ mMol} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{PbS (V 4);} \\ \text{Mo} \\ \text{S} \end{matrix}$;
Durchführung: s. Abschn. 11.1, jedoch nicht bei 800°C vorgesintert, sondern :
Hauptsintern: $16 \text{ h}, 575^\circ\text{C}; 22 \text{ h}, 850^\circ\text{C}; 3 \text{ h}, 1100^\circ\text{C}$
Ergebnis: grau-schwarzes Pulver aus phasenreinem PbMo_6S_8 (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 6

Zweck: Darstellung von PbMo_6S_8 -Einkristallen, die sich nach (41) aus mikrokristallinem Material innerhalb von 16 h im Temperaturgefälle von $1375^\circ\text{C} \rightarrow 1280^\circ\text{C}$ in ausreichender Größe bilden sollen.
Einwaage: $0,5000 \text{ g (0,48 mMol) PbMo}_6\text{S}_8 \text{ (V 5)}$
Durchführung: s. Abschn. 11.1, jedoch nicht vorgesintert, sondern :
Transport: $10 \text{ h}, 1375 \rightarrow 1280^\circ\text{C}$
Ergebnis: Nach 10 h mußte der Versuch abgebrochen werden, weil die Ampulle weich zu werden begann; es konnten keine Einkristalle beobachtet werden.

V 7

Zweck: Wiederholung von Versuch V 6, jedoch mit $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$ als Transportmittel.
Einwaage: $\begin{matrix} 0,5000 \text{ g} \\ 0,0500 \text{ g} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} 0,48 \text{ mMol} \\ 0,20 \text{ mMol} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{PbS;} \\ \text{I}_2 \end{matrix}$
Durchführung: s. Abschn. 11.1, jedoch nicht tablettiert, Ampulle nicht ausgeheizt, nicht vorgesintert.
Transport: $7 \text{ h}, 1375 \rightarrow 1280^\circ\text{C}$
Ergebnis: nach 7 h mußte der Versuch abgebrochen werden, weil die Ampulle weich zu werden begann, der Hauptteil des Materials blieb unverändert, in der Ampullenmitte kleine,

V 7.

Fortsetzung glänzende Nadeln, die mit einer Debye-Scherrer-Aufnahme als Mo_2S_3 identifiziert wurden (ASTM-Karte 12-692), in der Ampullenspitze etwas elementares Pb (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 8

wie Versuch V 5.

V 9

Zweck: Darstellung von PbMo_6S_8 -Einkristallen im Temperaturgefälle von 1350°C auf niedrigere Temperaturen. Um längere Transportzeiten zu ermöglichen, sollte nicht in einer Quarzampulle gearbeitet werden.

Einwaage: ca 0,5 g PbMo_6S_8 (V 8)

Durchführung: Das PbMo_6S_8 -Pulver wurde in ein Korundschiffchen gefüllt und in einem Korundrohr unter langsam strömenden Argon mit einem Rohrofen auf 1350°C erhitzt.

Ergebnis: Nach 24 h hatte sich alles PbMo_6S_8 zersetzt, im Schiffchen verblieb nur Molybdän (Debye-Scherrer-Aufnahme, verglichen mit ASTM-Karte 4-0809)

V 10

Zweck: wie Versuch V 9.

Einwaage: ca 0,2 g PbMo_6S_8

Durchführung: Das Material wurde in einen kleinen, bedeckten ZrO_2 -Tiegel gefüllt, der in einen bedeckten Mo-Tiegel gestellt wurde. Der Mo-Tiegel wurde in einem evakuierten Quarzrohr (10^{-5} Torr) induktiv 1 h auf 900°C , dann 5 h auf 1500°C erhitzt. Während dieser Zeit bestand keine Verbindung zwischen Pumpe und Quarzrohr.

V 10,

Fortsetzung

Ergebnis: Es bildete sich schnell ein Metallspiegel im Quarzrohr. Im Tiegel wurde ein silbergrauer Regulus erhalten, der hauptsächlich aus Molybdän bestand (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 11,12,13

Zweck: Darstellung substituierter Chevrel-Phasen der Zusammensetzung $\text{PbMo}_{5,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_8$ (V 11), PbMo_5WS_8 (V 12), $\text{PbMo}_4\text{W}_2\text{S}_8$ (V 13).

Einwaage:

V 11:	0,2393 g	(1 mmol)	PbS;
	0,5277 g	(5,5 mmol)	Mo;
	0,0919 g	(0,5 mmol)	W;
	0,2244 g	(7 mmol)	S
V 12:	0,2393 g	(1 mmol)	PbS;
	0,4797 g	(5 mmol)	Mo;
	0,1839 g	(1 mmol)	W;
	0,2244 g	(7 mmol)	S
V 13:	0,2393 g	(1 mmol)	PbS;
	0,3838 g	(4 mmol)	Mo;
	0,3677 g	(2 mmol)	W;
	0,2244 g	(7 mmol)	S

Hauptsintern: 168 h (7 d), 1150 °C

Ergebnis: jeweils graue Pulver, bestehend aus PbMo_6S_8 , $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ und W (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 14

Zweck: Darstellung von PbW_6S_8 mit Chevrel-Struktur

Einwaage:

0,2393 g	(1 mmol)	PbS;
1,1031 g	(6 mmol)	W;
0,2244 g	(7 mmol)	S

Hauptsintern: 168 h (7 d), 1150 °C

Ergebnis: schwarzes Pulver aus WS_2 , W (Debye-Scherrer-Aufnahme); Pb ist zur kälteren Ampullenspitze diffundiert (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 15,16,16a,17

- Zweck: Wiederholung von V 11,12,13; jedoch mit längeren Sinterzeiten und maximal möglicher Temperatur.
- Einwaage: V 15: wie in V 11
V 16: wie in V 12
V 17: wie in V 13
- Hauptsintern: 672 h (28 d), 1250 °C!
Produkt von V 16 wurde verrieben, erneut gepreßt und weitere 672 h bei 1250 °C gesintert (V 16a).
- Ergebnis: wie in den Versuchen V 11,12,13; kein W-Einbau in den Metallcluster von PbMo_6S_8 konnte festgestellt werden (Pulverdiffraktogramme).

V 18

- Zweck: Darstellung von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$.
- Einwaage: 0,1174 g (2 mMol) Ni;
0,5756 g (6 mMol) Mo;
0,2565 g (8 mMol) S
- Durchführung: s. Abschn. 11.1; jedoch nur 24 h bei 800 °C vorgesintert.
- Hauptsintern: 24 h, 1100 °C
- Ergebnis: grauer Sinterkuchen aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Debye-Scherrer-Aufnahme, verglichen mit einem Diagramm, das nach den Daten aus (2) berechnet wurde); kein Nebenprodukt, keine gute Kristallinität.

V 19

- Zweck: Wiederholung von V 18; jedoch mit längerer Sinterzeit, um eine bessere Kristallinität zu erreichen.
- Einwaage: wie in V 18
- Durchführung: wie in V 18
- Hauptsintern: 84 h (3,5 d), 1100 °C
- Ergebnis: grauer Sinterkuchen aus reinem $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Debye-Scherrer-Aufnahme); verbesserte Kristallinität, aber keine Einkristalle.

V 20

Zweck:

Darstellung von Mo_6S_8 aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (nach (9)).

Einwaage:

ca 0,7 g $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (V 19)

Durchführung:

Das $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Pulver wurde 5 h unter trockenem Stickstoff mit halbkonzentrierter HCl am Rückfluß gekocht. Das zurückbleibende Pulver wurde abgenutscht, mehrmals mit H_2O und Äthanol gewaschen und getrocknet.

Ergebnis:

graues Pulver aus reinem Mo_6S_8 (Debye-Scherrer-Aufnahme, verglichen mit Pulverdaten von Mo_6S_8 aus (9)).

V 21,22

Zweck:

Züchtung von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Einkristallen durch Wachsenlassen von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Keimen in einem nur vorgesinterten Gemisch gleicher Zusammensetzung.

Durchführung:

Einige $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Pulverkörner aus Versuch V 19 wurden mit einem vorher hergestellten, bei 600°C 24 h lang vorgesinterten Material zu einer Tablette gepresst und dann 168 h (7 d) bei 1050°C gesintert (V 21).

Ergebnis:

keine Verbesserung der Kristallinität des $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ wurde festgestellt. Einige Körner des Produktes wurden daher mit weiterem vorgesintertem Material bei gleicher Temperatur 336 h weitergesintert (V 22). Wieder wurde nur mikrokristallines $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ erhalten, ein Wachsen der $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Impfkeime konnte nicht festgestellt werden.

V 23,24,25,26

Zweck: Darstellung von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Phasen mit teilweiser Substitution des Molybdäns durch Wolfram, entsprechend den Formeln $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{W}_{0,5}\text{S}_8$ (V 23), $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{WS}_8$ (V 24), $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{W}_2\text{S}_8$ (V 25); $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ zur Kontrolle unter gleichen Bedingungen (V 26).

Einwaage:

V 23: 0,1174 g (2 mMol) Ni;
 0,5277 g (5,5 mMol) Mo;
 0,0919 g (0,5 mMol) W;
 0,2565 g (8 mMol) S

V 24: 0,1174 g (2 mMol) Ni;
 0,4797 g (5 mMol) Mo;
 0,1839 g (1 mMol) W;
 0,2565 g (8 mMol) S

V25: 0,1174 g (2 mMol) Ni;
 0,3838 g (4 mMol) Mo;
 0,3677 g (2 mMol) W;
 0,2565 g (8 mMol) S

V26: 0,1174 g (2 mMol) Ni;
 0,5756 g (6 mMol) Mo;
 0,2565 g (8 mMol) S

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1250 °C

Ergebnis: graue Pulver, bestehend aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$, W (V 23,24,25) bzw. reinem $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (V 26) (Pulverdiffraktogramme). Kein Hinweis auf einen W-Einbau in den Metallcluster von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ konnte festgestellt werden.

V 27

Zweck: Darstellung von $\text{Ni}_2\text{Re}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ mit Chevrelstruktur d.h., Ersatz des Mo_6 -Clusters im $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ durch den isoelektronischen Cluster (Re_3Nb_3).

Einwaage:

0,1174 g (2 mMol) Ni;
 0,5586 g (3 mMol) Re;
 0,2787 g (3 mMol) Nb;
 0,2565 g (8 mMol) S

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1250 °C

V 27,

Fortsetzung

Ergebnis:

graues Pulver; die Debye-Scherrer-Aufnahme zeigt Reflexe von elementarem Re und einem mit NbS_2 isomorphen Schichtsulfid (ungef. Gitterkonstanten: $a_{\text{hex}} = 3,25 \text{ \AA}$, $c_{\text{hex}} = 11,97 \text{ \AA}$).

V 28

Zweck:

Darstellung einer ternären Chevrel-Phase NbMo_6S_8 aus den Elementen.

Einwaage:

0,0929 g (1 mMol) Nb;
0,5750 g (6 mMol) Mo;
0,2565 g (8 mMol) S

Hauptsintern:

168 h (7 d), 1200 °C

Ergebnis:

graues Pulver; Gemisch aus $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ und elementarem Mo (Pulverdiffraktogramm).

V 29

Zweck:

Darstellung von $\text{Nb}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ aus Nb und vorher hergestelltem Mo_6S_8 .

Einwaage:

0,0447 g (0,48 mMol) Nb;
0,4000 g (0,48 mMol) Mo_6S_8 (hergestellt analog V 19,20)

Durchführung:

s. Abschn. 11.1; jedoch nur auf 400 °C erwärmt.

Hauptsintern:

168 h (7 d), 400 °C

Ergebnis:

keine Reaktion festzustellen.

V 30

Zweck:

Wiederholung von V 29; jedoch bei höherer Temperatur.

Einwaage:

ca 50% des Produktes von V 29.

Hauptsintern:

168 h (7 d), 850 °C

Ergebnis:

Gemisch aus $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ und Mo.

V 31

Zweck:

Darstellung von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ wie in V 19; jedoch mit nicht ausgeheizter Ampulle, um zu testen, ob die nach (2,69) beim Sintern der Elemente entstehenden Einkristalle der Phase auf eine Transportreaktion mit dem Wasser als Transportmittel zurückzuführen sind, das dem Quarzglas anhaftet (in der Literatur ist die Behandlung der Ampullen vor der Beschickung nicht beschrieben).

Einwaage:

o,1174 g { 2 mMol } Ni;
o,5756 g { 6 mMol } Mo;
o,2565 g { 8 mMol } S

Durchführung:

s. Abschn. 11.1; jedoch Ampulle nicht ausgeheizt.

Hauptsintern:

84 h (3,5 d), 1100 °C

Ergebnis:

$\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Debye-Scherrer-Aufnahme), mikrokristallin; kein Transport beobachtet, keine Einkristalle.

V 32

Zweck:

Darstellung einer Chevrel-Phase der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{Nb}_6\text{S}_8$.

Einwaage:

o,1174 g { 2 mMol } Ni;
o,5575 g { 6 mMol } Nb;
o,2565 g { 8 mMol } S

Durchführung:

s. Abschn. 11.1; jedoch Vorsintern 72 h (3 d), 600 °C; 72 h (3 d), 800 °C

Hauptsintern:

168 h (7 d), 1100 - 1140 °C

Ergebnis:

grauer, zusammengesinterter Klumpen, nach Debye-Scherrer-Aufnahme $\text{HT-Nb}_{1-x}\text{S}$ (ASTM-Karte 22-1199).

V 33

Zweck: Darstellung von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ mit Chevrel-
struktur.

Einwaage: $0,1174 \text{ g} \left(\begin{array}{l} 2 \text{ mMol} \\ 5 \text{ mMol} \\ 1 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right) \begin{array}{l} \text{Ni;} \\ \text{Mo;} \\ \text{Nb;} \\ \text{S} \end{array}$

Hauptsintern: $48 \text{ h (2 d), } 1100^\circ \text{C}$

Ergebnis: graues Pulver; Debye-Scherrer-Aufnahme
ähnlich der von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, aber zu-
sätzlich Reflexe, die zunächst nicht zu-
geordnet werden konnten (Später konnten
alle Reflexe auf Grund einer triklinen
Elementarzelle indiziert werden (s.V 46)).

V 34

Zweck: Darstellung von Mo_5NbS_8 durch Heraus-
lösen des Nickels aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$.

Einwaage: ca $0,5 \text{ g Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ (aus V 33)

Durchführung: analog V 20

Ergebnis: graues Pulver, das zunächst nicht voll-
ständig indizierte Debyeogramm konnte
später ebenfalls triklin indiziert wer-
den (V 47).

T_C-Messung: $1,8 - 1,4 \text{ K}$

V 35

Zweck: Darstellung einer Chevrel-Phase der
Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$

Einwaage: $0,1174 \text{ g} \left(\begin{array}{l} 2 \text{ mMol} \\ 4 \text{ mMol} \\ 2 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right) \begin{array}{l} \text{Ni;} \\ \text{Mo;} \\ \text{Nb;} \\ \text{S} \end{array}$

Hauptsintern: $48 \text{ h (2 d), } 1100^\circ \text{C}$

Ergebnis: graues Pulver, Debye-Scherrer-Aufnahme
ähnlich der von $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$, aber zu-
sätzlich Reflexe eines Niobschicht-
sulfides. $(\text{Me}_x\text{NbS}_2; \text{Me} = \text{Ni, Nb})$.

V 36

Zweck: Darstellung von $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$.
Einwaage: ca 0,5g des Produktes von V 35
Durchführung: analog V 20
Ergebnis: graues Pulver, bestehend aus dem Schichtsulfid Me_xNbS_2 ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Nb}$) und Mo_5NbS_8 (diese Reflexe konnten erst nach der Indizierung des Guinierdiagramms von Mo_5NbS_8 eindeutig zugeordnet werden (V 47)).

V 37

Zweck: Untersuchung des Reaktionsproduktes, das unter den Bedingungen von V 33 erhalten wird, wenn die Nominalzusammensetzung der Probe $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ ist.
Einwaage: 0,1174 g (2 mMol) Ni;
0,2878 g (3 mMol) Mo;
0,2787 g (3 mMol) Nb;
0,2565 g (8 mMol) S
Hauptsintern: 48 h (2 d), 1100 °C
Ergebnis: graues Pulver aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ und Me_xNbS_2 ($\text{Me} = \text{Ni}, \text{Nb}$) (Pulverdiffraktogramm).

V 38

Zweck: Herauslösen des Nickels aus dem Reaktionsprodukt von V 37.
Einwaage: ca 0,5g des Produktes von V 37
Durchführung: s. V. 20
Ergebnis: Gemisch aus Mo_5NbS_8 und Me_xNbS_2 (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 39

Zweck: Wie V 37, aber die Nominalzusammensetzung der Probe ist $\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Nb}_4\text{S}_8$.
Einwaage: 0,1174 g (2 mMol) Ni;
0,1919 g (2 mMol) Mo;
0,3716 g (4 mMol) Nb;
0,2565 g (8 mMol) S

V 39,

Fortsetzung

Hauptsintern: 48 h (2 d), 1100 °C

Ergebnis: graues Pulver; reines Me_xNbS_2 (Me = Ni, Nb) (Pulverdiffraktogramm).
Nach 48-stündigem Kochen mit halbkonzentrierter HCl konnte kein Ni in der Lösung festgestellt werden.

V 40

Zweck: Wie V 39, aber mit dem niobreicheren Reaktionsgemisch $\text{Ni}_2\text{MoNb}_5\text{S}_8$.

Einwaage: 0,1174 g (2 mMol) Ni;
0,0959 g (1 mMol) Mo;
0,4645 g (5 mMol) Ni;
0,2565 g (8 mMol) S

Hauptsintern: 48 h (2 d), 1100 °C

Ergebnis: graues Pulver, Niobschichtsulfid Me_xNbS_2 (Me = Ni, Nb, Mo) (Pulverdiffraktogramm).

V 41

Zweck: Herauslösen des Nickels aus dem Produkt von V 40.

Einwaage: ca 0,5g des Produktes von V 40.

Durchführung: s. V 20

Ergebnis: In der Lösung war kein Nickel nachweisbar; das Diffraktogramm des festen Rückstandes zeigte keinen Unterschied gegenüber vorher.

V 42

Zweck: Darstellung von $\text{PbMo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ mit Chevrel-Struktur.

Einwaage: 0,2393 g (1 mMol) PbS (s. V 4);
0,5277 g (5,5 mMol) Mo;
0,0465 g (0,5 mMol) Nb;
0,2244 g (7 mMol) S

Durchführung: s. Abschn. 11.1, aber nicht bei 800 °C vorgesintert.

V 42,

Fortsetzung

Hauptsintern: 16 h, 575 °C; 22 h, 850 °C; 16 h, 1100 °C

Ergebnis: graues Pulver aus PbMo_6S_8 und $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ (Pulverdiffraktogramm, Guinier-Aufnahme); etwas Pb zur Ampullenspitze (Debye-Scherrer-Aufnahme).

T_C-Messung:

V 43

Zweck: Darstellung von $\text{PbMo}_5\text{NbS}_8$.

Einwaage: 0,2393 g (1 mmol) PbS (s.V 4);
0,4797 g (5 mmol) Mo;
0,0929 g (1 mmol) Nb;
0,2244 g (7 mmol) S

Durchführung: }
Hauptsintern: } s.V 42

Ergebnis: graues Pulver, PbMo_6S_8 und $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ (Diffraktogramm und Guinier-Aufnahme).

V 44

Zweck: Untersuchung der Reaktionsprodukte, die unter den Bedingungen von V 42 erhalten werden, wenn die Zusammensetzung des Ausgangsgemisches $\text{PbMo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ ist.

Einwaage: 0,2393 g (1 mmol) PbS (s.V 4);
0,3838 g (4 mmol) Mo;
0,1858 g (2 mmol) Nb;
0,2244 g (7 mmol) S

Durchführung: }
Hauptsintern: } s.V 42

Ergebnis: PbMo_6S_8 und viel $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ (Pulverdiffraktogramm); Pb z.T. in die Ampullenspitze sublimiert.

V 45

Zweck: Darstellung von PbMo_6S_8 unter den Bedingungen von V 42.

Einwaage: $0,2393 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 1 \text{ mMol} \\ 0,5757 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ mMol} \\ 0,2244 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} \text{PbS (s.V 4)} \\ \text{Mo;} \\ \text{S} \end{array} \right. \end{array} \right. \end{array} \right.$

Durchführung: }
Hauptsintern: } s.V 42

Ergebnis: reines PbMo_6S_8 , mikrokristallin (Pulverdiffraktogramm und Guinier-Aufnahme); kein Pb absublimiert.

V 46

Zweck: Wiederholung von V 33, aber mit längerer Reaktionszeit; Anfertigung von Guinier-Aufnahmen des Produktes.

Einwaage: s.V 33

Durchführung: s. Abschn. 11.1, aber 336 h (14 d) vorge-sintert.

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1100 °C

Ergebnis: graues Pulver aus einphasigem, triklinem $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ (Guinier-Aufnahme und Pulverdiffraktogramm).

V 47

Zweck: Wiederholung von V 35, aber mit längerer Reaktionszeit; Anfertigung von Guinier-aufnahmen des Produktes.

Einwaage: s.V 35

Durchführung: s. Abschn. 11.1, aber 336 h (14 d) vorge-sintert.

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1100 °C

Ergebnis: graues Pulver, Gemisch aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ und Me_xNbS_2 (Me = Ni, Nb) (Guinier-Aufnahme und Pulverdiffraktogramm).

V 48

Zweck: Darstellung einer Chevrel-Phase der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$.

Einwaage: $0,1174 \text{ g}$ (2mMol) Ni;
 $0,5277 \text{ g}$ (5,5 mMol) Mo;
 $0,0465 \text{ g}$ (0,5 mMol) Nb;
 $0,2565 \text{ g}$ (8 mMol) S

Durchführung: s.Abschn.11.1, aber 336 h (14 d) vorge-sintert.

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1100 °C

Ergebnis: graues Pulver; einphasiges, hexagonal-rhomboedrisches $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ (Guinier-Aufnahme).

V 49

Zweck: Darstellung von $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ unter den Bedingungen von V 46.

Einwaage: $0,1174 \text{ g}$ (2 mMol) Ni;
 $0,5756 \text{ g}$ (6 mMol) Mo;
 $0,2565 \text{ g}$ (8 mMol) S

Durchführung: s.Abschn.11.1, aber 336 h (14 d) vorge-sintert.

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1100 °C

Ergebnis: mikrokristallines, reines $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ (Guinier-Aufnahme zum Vergleich mit V 46, 47, 48).

V 50, 51, 52, 53

Zweck: Darstellung von Mo_6S_8 (V 50), $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ (V 51), Mo_5NbS_8 (V 52) aus den Produkten der Versuche V 49, 48, 46 und Lösung des Nickels aus " $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " (V 53). Dabei quantitative Analyse des jeweils freigesetzten Nickels.

Einwaage: V 50: $0,3023 \text{ g}$ $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$
V 51: $0,3282 \text{ g}$ $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$
V 52: $0,2660 \text{ g}$ $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$
V 53: $0,2777 \text{ g}$ " $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ "

V 50, 51, 52, 53,

Fortsetzung

Durchführung: analog V 20, jedoch wurde quantitativ gearbeitet und 48 h am Rückfluß gekocht; Ni-Analyse s. Abschn. 11.4.1.

Ergebnis:

V 50: aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ konnte alles Ni gelöst werden (Diff. 0,3%); fester Rückstand: Mo_6S_8 (Guinier-Aufnahme).

V 51: aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ konnte alles Ni gelöst werden (Diff. 0,2%); Rückstand: $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ (Guinier-Aufnahme).

V 52: aus $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ konnte alles Ni gelöst werden (Diff. 0,2%); Rückstand: Mo_5NbS_8 (Guinier-Aufnahme).

V 53: aus " $\text{Ni}_2\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{S}_8$ " konnten nur 79,5% des Nickels gelöst werden, Rückstand: Gemisch aus Mo_5NbS_8 und Me_xNbS_2 (Me = Ni, Nb) (Guinier-Aufnahme).

V 54, 55, 56

Zweck: Test der Temperaturstabilität von Mo_6S_8 (V 54), $\text{Mo}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{S}_8$ (V 55) und Mo_5NbS_8 (V 56).

Einwaage: jeweils ca 0,1g.

Durchführung: s. Abschn. 11.1, jedoch nicht vorgesintert.

Hauptintern: 5 h, 1000 °C

Ergebnis: $\text{Mo}_{2,06}\text{S}_3$ + Mo (V 54); $(\text{Mo}, \text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$ + Mo (V 55, 56).

V 57

Zweck: Quantitative Bestimmung des Nickels, das aus " $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ " (V 37) herausgelöst werden kann.

Einwaage: 0,3048 g " $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{Nb}_3\text{S}_8$ "

V 57

Fortsetzung

Durchführung: s.V 50,51,52,53

Ergebnis: 59,2% des Nickels konnten gelöst werden; als Rückstand verblieb ein graues Pulver.

V 58

Zweck: Herstellung von besser kristallinem $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$.

Einwaage: s.V 33

Durchführung: s.Abschn.11.1, jedoch Hauptsintern fünfmal unterbrochen, Produkt erneut zerrieben und gepreßt.

Hauptsintern: 3 x 168 h (7 d), 1100 °C; 2 x 168 h (7 d), 1200 °C

Ergebnis: keine $\text{Ni}_2\text{Mo}_5\text{NbS}_8$ -Einkristalle wurden erhalten.

V 59,60,61,62

Zweck: Wiederholung von V 45,42,43,44, aber längere Sinterzeiten und höhere Temperaturen.

Einwaage: s.V 45,42,43,44

Durchführung: s.V 45,42,43,44

Hauptsintern: 16 h, 575 °C; 168 h (7 d) 850 °C; 168 h (7 d), 1150 °C

Ergebnis: in V 60,61,62 sublimierte etwas Pb zur Ampullenspitze; in allen vier Versuchen wurden graue Pulver erhalten, bestehend aus:

V 59: reinem PbMo_6S_8

V 60: $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ und $(\text{Mo},\text{Nb})_{2,06}\text{S}_3$

V 61: " " "

V 62: " " "

Die $\text{Pb}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ -Phasen dürften geringe Mengen Nb enthalten (Von allen Produkten Guinier-Aufnahmen und Diffraktogramme).

V 63

Zweck: Darstellung einer Chevrel-Phase mit der Zusammensetzung $\text{PbMo}_{5,8}\text{Nb}_{0,2}\text{S}_8$.

Einwaage: $0,4786 \text{ g}$ (2 mMol) PbS (s.V 4);
 $1,1129 \text{ g}$ ($11,6 \text{ mMol}$) Mo ;
 $0,0372 \text{ g}$ ($0,4 \text{ mMol}$) Nb ;
 $0,4489 \text{ g}$ (14 mMol) S

Durchführung: s.V 59,60,61,62

Hauptsintern:

Ergebnis: röntgenographisch reine Chevrel-Phase mit etwas größeren Gitterkonstanten als PbMo_6S_8 (Pulverdiffraktogramm).

V 64

Zweck: Darstellung von $\text{PbMo}_2\text{Nb}_4\text{S}_8$.

Einwaage: $0,2393 \text{ g}$ (1 mMol) PbS (s.V 4);
 $0,1919 \text{ g}$ (2 mMol) Mo ;
 $0,3716 \text{ g}$ (4 mMol) Nb ;
 $0,2244 \text{ g}$ (7 mMol) S

Durchführung:

Hauptsintern: s.V 59,60,61,62

Ergebnis: graues Pulver, hauptsächlich NbS_2 (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 65

Zweck: Züchtung von PbMo_6S_8 -Einkristallen aus einer Pb-Schmelze.

Einwaage: ca $0,1 \text{ g}$ PbMo_6S_8 (V 59)

Durchführung: $0,1 \text{ g}$ PbMo_6S_8 -Pulver wurden zusammen mit ca 20 g Pb in einem bedeckten ZrO_2 -Tiegel unter strömenden Argon langsam auf 1100°C erhitzt und bei dieser Temperatur 24 h belassen. Dann wurde langsam abgekühlt. Das Pb wurde mit einer Lösung aus H_2O_2 und Eisessig gelöst.

Ergebnis: Keine PbMo_6S_8 -Einkristalle wurden erhalten; nur wenig mikrokristallines PbMo_6S_8 blieb zurück.

V 66

- Zweck: Darstellung von Mo_6Se_8 nach der Vorschrift in (3), die zu Einkristallen führen soll.
- Einwaage: $0,5756 \text{ g } \left(\begin{array}{l} 6 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right) \text{ Mo};$
 $0,6317 \text{ g } \left(\begin{array}{l} 6 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right) \text{ Se}$
- Durchführung: beides wurde gemischt, unter Vakuum zu einer Tablette gepreßt und in einer ausgeheizten Quarzampulle langsam auf 1100°C erwärmt.
- Hauptsintern: $24 \text{ h}, 1100^\circ\text{C}; 120 \text{ h } (5 \text{ d}), 1200^\circ\text{C}$
- Ergebnis: Im Gegensatz zu (3) wurden keine Einkristalle, sondern nur mikrokristallines Mo_6Se_8 erhalten (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 67

- Zweck: Wiederholung von V 66, jedoch mit einer nicht entwässerten Quarzampulle (in der Literatur nicht angegeben).
- Einwaage: s.V 66
- Durchführung: analog V 66, aber nicht ausgeheizte Ampulle.
- Hauptsintern: s.V 66
- Ergebnis: keine Mo_6Se_8 -Einkristalle wurden erhalten, nur mikrokristallines Material.

V 68

- Zweck: Züchtung von Mo_6Se_8 -Einkristallen durch chemischen Transport mit $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$ als Transportmittel.
- Einwaage: $0,5756 \text{ g } \left(\begin{array}{l} 6 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right) \text{ Mo};$
 $0,6317 \text{ g } \left(\begin{array}{l} 6 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right) \text{ Se};$
 $0,0500 \text{ g } (0,2 \text{ mMol}) \text{ I}_2$
- Durchführung: s. Abschn. 11.1, jedoch Mo-Se-Gemisch nicht gepreßt; Ampulle nicht entwässert.
- Transport: $120 \text{ h } (5 \text{ d}), 1020 \rightarrow 1200^\circ\text{C}$
- Ergebnis: Nur Mo-Einkristalle wurden an der heißen Stelle erhalten.

V 69

Zweck: Versuch eines "isothermen Transportes" von Mo_6Se_8 mit $\text{I}_2/\text{H}_2\text{O}$.

Einwaage: }
Durchführung: } s. V 68

Transport: 48 h (2 d), 1290-1300 °C

Ergebnis: Der Versuch mußte bereits nach kurzer Zeit abgebrochen werden, da die Ampulle wegen des weich werdenden Quarzes zu platzen drohte.

Erhalten wurden silberne Blättchen (MoSe_2 , Debye-Scherrer-Aufnahme) und wenige, sehr kleine würfelförmige Kristalle (Mo_6Se_8 ? (nach Habitus, s. (3)) ; an der Ampullenwand außerdem Mo-Kristalle.

V 70

Zweck: Darstellung von Mo_6Te_8 .

Einwaage: 0,5756 g { 6 mMol } Mo;
1,0208 g { 8 mMol } Te

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1200 °C

Ergebnis: graues Pulver, reines Mo_6Te_8 (Pulverdiffraktogramm).

V 71

Zweck: Darstellung von Mo_5NbS_8 mit Chevrelstruktur.

Einwaage: 0,4797 g { 5 mMol } Mo;
0,0929 g { 1 mMol } Nb;
1,0208 g { 8 mMol } Te

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1200 °C

Ergebnis: mikrokristalline, reine Chevrel-Phase der Zusammensetzung Mo_5NbTe_8 (Pulverdiffraktogramm).

V 72

Zweck: Darstellung von $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$ mit Chevrel-
struktur.

Einwaage: $0,3838 \text{ g}$ (4 mMol) Mo;
 $0,1858 \text{ g}$ (2 mMol) Nb;
 $1,0208 \text{ g}$ (8 mMol) Te

Hauptsintern: 336 h (14 d), 1200°C

Ergebnis: mikrokristalline, reine Chevrel-Phase
der Zusammensetzung $\text{Mo}_4\text{Nb}_2\text{Te}_8$, evtl.
etwas Nioboxid.

V 73

Zweck: Darstellung einer Chevrel-Phase mit
der Zusammensetzung $\text{Mo}_{2,5}\text{Nb}_{3,5}\text{Te}_8$.

Einwaage: $0,2399 \text{ g}$ ($2,5 \text{ mMol}$) Mo;
 $0,3252 \text{ g}$ ($3,5 \text{ mMol}$) Nb;
 $1,0208 \text{ g}$ (8 mMol) Te

Hauptsintern: 504 h (21 d), 1250°C

Ergebnis: graues Pulver, Hauptprodukt: NbTe_2
(Debye-Scherrer-Aufnahme, verglichen mit
ASTM-Karte 21-605); kein Produkt mit
Chevrel-Struktur wurde erhalten.

V 74

Zweck: Darstellung von MoNb_5Te_8 .

Einwaage: $0,0959 \text{ g}$ (1 mMol) Mo;
 $0,4646 \text{ g}$ (5 mMol) Nb;
 $1,0208 \text{ g}$ (8 mMol) Te

Hauptsintern: 168 h (7 d), 1250°C

Ergebnis: graues Pulver, Debye-Scherrer-Aufnahme
zeigt nur Reflexe von Nb_3Te_4 (ASTM-
Karte 18-927); schlechte Kristallinität.

V 75

Zweck: Darstellung einer Chevrel-Phase der
Zusammensetzung $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$.

Einwaage: $0,3838 \text{ g}$ (4 mMol) Mo;
 $0,3619 \text{ g}$ (2 mMol) Nb;
 $1,0208 \text{ g}$ (8 mMol) Te

Hauptsintern: 72 h (3 d), 1150°C ; 168 h (7 d), 1200°C

Ergebnis: graues Pulver, Gemisch aus TaTe_2 (ASTM-
Karte 21-1201) und $\text{Mo}_{6-x}\text{Ta}_x\text{Te}_8$ (Pulver-
diffraktogramm).

V 76

Zweck: Darstellung von $\text{Mo}_2\text{Ta}_4\text{Te}_8$ mit Chevrel-Struktur.

Einwaage: $0,1919 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ mMol} \\ 4 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Mo};$
 $0,7238 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Ta};$
 $1,0208 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Te}$

Hauptsintern: 72 h (3 d), 1150°C ; 168 h (7 d), 1200°C

Ergebnis: graues Pulver, Gemisch aus Mo und TaTe_2 (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 77

Zweck: Darstellung von einphasigem $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$.

Einwaage: s.V 75

Hauptsintern: 72 h (3 d), 1200°C , neu verrieben, gepreßt;
 168 h (7 d), 1200°C , verrieben, gepreßt;
 168 h (7 d), 1250°C

Ergebnis: graues Pulver, reines $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ (Pulverdiffraktometer); Dichte: $7,78 \text{ g/cm}^3$ (s. Abschn. 11.4.2).

V 78

Zweck: Darstellung von $\text{Mo}_4\text{W}_2\text{Te}_8$.

Einwaage: $0,3838 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ mMol} \\ 2 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Mo};$
 $0,3677 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ W};$
 $1,0208 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Te}$

Hauptsintern: 240 h (10 d), 1200°C

Ergebnis: graues Pulver aus $\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x\text{Te}_8$ und wenig W (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 79

Zweck: Darstellung von $\text{Mo}_2\text{W}_4\text{Te}_8$.

Einwaage: $0,1919 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ mMol} \\ 4 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Mo};$
 $0,7354 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ W};$
 $1,0208 \text{ g} \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ mMol} \\ 8 \text{ mMol} \end{array} \right\} \text{ Te}$

Hauptsintern: 240 h (10 d), 1200°C

Ergebnis: Gemisch aus WTe_2 ($a = 3,477 \text{ \AA}$, $b = 6,295 \text{ \AA}$, $c = 13,97 \text{ \AA}$), etwas MoTe_2 und W. (Pulverdiffraktogramm).

V 80

- Zweck: Produkt von V 78 sollte weitergesintert werden, um das restliche W noch zur Reaktion zu bringen.
- Durchführung: Produkt von V 78 wurde ohne Vorsintern weitere 168 h (7d) auf 1250 °C erhitzt.
- Ergebnis: Graues Pulver aus $\text{Mo}_{6-x}\text{W}_x\text{Te}_8$ und immer noch etwas unumgesetztem W.

V 81

- Zweck: Stabilisierung einer telluridischen Chevrel-Phase mit vier Atomen Ta pro Cluster durch Ni als ternäre Komponente ($\text{Ni}_2\text{Mo}_2\text{Ta}_4\text{Te}_8$).
- Einwaage:
 o,1174 g { 2 mMol } Ni;
 o,1919 g { 2 mMol } Mo;
 o,7238 g { 4 mMol } Ta;
 1,0208 g { 8 mMol } Te
- Hauptsintern: 168 h (7 d), 1200 °C
- Ergebnis: kein Produkt mit Chevrel-Struktur wurde erhalten, es entstand ein graues Pulver, das hauptsächlich aus TaTe_2 bestand (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 82,83

- Zweck: Darstellung von $\text{PbMo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ (V 82) und $\text{SnMo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ (V 83).
- Einwaage:
 V 81: o,2027 g { 1 mMol } Pb;
 o,3838 g { 4 mMol } Mo;
 o,3619 g { 2 mMol } Ta;
 1,0208 g { 8 mMol } Te
 V 82: o,1187 g { 1 mMol } Sn;
 o,3838 g { 4 mMol } Mo;
 o,3619 g { 2 mMol } Ta;
 1,0208 g { 8 mMol } Te
- Durchführung: s. Abschn. 11.1, aber zunächst 5 h bei 400 °C; 10 h bei 580 °C und 168 h (7 d) bei 800 °C vorgesintert.
- Hauptsintern: 168 h (7 d), 1250 °C
- Ergebnis: Hauptmenge des Pb und Sn sublimierte in die Ampullenspitze, Pb und Sn läßt sich offenbar nicht ins $\text{Mo}_4\text{Ta}_2\text{Te}_8$ einbauen.

V 84

Zweck: Darstellung von $\text{Mo}_4\text{ReTaTe}_8$.
Einwaage: $0,3838 \text{ g}$ (4 mmol) Mo;
 $0,1862 \text{ g}$ (1 mmol) Re;
 $0,1809 \text{ g}$ (1 mmol) Ta;
 $1,0208 \text{ g}$ (8 mmol) Te
Hauptsintern: 168 h (7 d), 1250°C
Ergebnis: Gemisch aus einer Chevrel-Phase der
ungefähren Zusammensetzung $\text{Mo}_{4,8}\text{Re}_{1,2}\text{Te}_8$
und TaTe_{2-x} (ASTM-Karte 21-1201)
(Pulverdiffraktogramm).

Pyrolyseversuche

V 85

Zweck: Test der Pyrolyseapparatur (s. Abschn.
11.2.1), Test, ob Mo-Abscheidung möglich.
Temp. MoCl_5 : 142°C
Dampfd. MoCl_5 : 10 Torr
Ar-Geschwindigkeit über MoCl_5 : $1,4 \text{ l/h}$
Substrattemp.: 1150°C
Ergebnis: silbergraue Abscheidung; Mo; mikrokristal-
lin (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 86

Zweck: Test, ob Se-Abscheidung möglich.
Temp. SeCl_4 : 110°C
Dampfd. SeCl_4 : $13,3 \text{ Torr}$
Ar-Geschwindigkeit über SeCl_4 : $1,4 \text{ l/h}$
Substrattemp.: 1150°C
Ergebnis: nach etwa einer Stunde brannte der Ta-
Draht durch, an der Bruchstelle war TaSe_2
entstanden (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 87

Zweck: Kopyrolyse von $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$, um Mo_6Se_8 abzuscheiden.

Temp. MoCl_5 : 142 °C
Dampfd. MoCl_5 : 10 Torr
Ar-Geschwindigkeit über MoCl_5 : 1,5 l/h
Temp. SeCl_4 : 110 °C
Dampfd. SeCl_4 : 13,3 Torr
Ar-Geschwindigkeit über SeCl_4 : 1,5 l/h
Molverhältnis $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$ im
Synthesegas: 1:1,33
Substrattemp.: 1150 °C

Ergebnis: MoSe_2 und etwas Mo, mikrokristallin (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 88,89,90,91

Zweck: Wiederholung von V 87, jedoch niedrigere Substrattemperaturen.

Versuchsparameter: s. V 87
Substrattemp.:
V 88: 1050 °C
V 89: 1000 °C
V 90: 950 °C
V 91: 900 °C

Ergebnis: In allen Versuchen wurden graue bis schwarze, poröse Überzüge erhalten, die aus MoSe_2 bestanden (Debye-Scherrer).

V 92,93,94

Zweck: Wiederholung von V 87, jedoch bei höheren Substrattemperaturen.

Versuchsparameter: s. V 87
Substrattemp.:
V 92: 1480 °C
V 93: 1350 °C
V 94: 1300 °C

Ergebnis: grauer, inhomogener Überzug aus Mo und einer weiteren Substanz, die wegen der sehr schwachen und diffusen Röntgenreflexe nicht sicher identifiziert werden konnte (wahrscheinlich Ta_2Se_3 (ASTM-Karte 21-603)).

V 95

Zweck: Kopyrolyse von $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$, analog V 87
mit anderem Molverhältnis im Synthesegas.

Temp. MoCl_5 : 142 °C

Dampfd. MoCl_5 : 10 Torr

Ar-Geschwindigkeit über MoCl_5 : 1,5 l/h

Temp. SeCl_4 : 90 °C

Dampfd. SeCl_4 : 4 Torr

Ar-Geschwindigkeit über SeCl_4 : 1,5 l/h

Molverhältnis $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$ im

Synthesegas: 2,5:1

Substrattemp.: 1150 °C

Ergebnis: grau-schwarzer, poröser Überzug; MoSe_2 ,
mikrokristallin (Debye-Scherrer-Auf-
nahme).

V 96

Zweck: Weitere Erhöhung des MoCl_5 -Überschusses
im Synthesegas.

Temp. MoCl_5 : 142 °C

Dampfd. MoCl_5 : 10 Torr

Ar-Geschwindigkeit über MoCl_5 : 1,5 l/h

Temp. SeCl_4 : 82 °C

Dampfd. SeCl_4 : 2 Torr

Ar-Geschwindigkeit über SeCl_4 : 1,5 l/h

Molverhältnis $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$ im

Synthesegas: 5:1

Substrattemp.: 1150 °C

Ergebnis: MoSe_2 , mikrokristallin (Debye-Scherrer).

V 97

Zweck: Erhöhung des MoCl_5 -Überschusses im Syn-
thesegas.

Temp. MoCl_5 : 142 °C

Dampfd. MoCl_5 : 10 Torr

Ar-Geschwindigkeit über MoCl_5 : 1,5 l/h

Temp. SeCl_4 : 80 °C

Dampfd. SeCl_4 : 1,5 Torr

V 97,

Fortsetzung

Ar-Geschwindigkeit über SeCl_4 : 1,5 l/h

Molverhältnis $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$ im

Synthesegas: 6,7:1

Substrattemp.: 1150 °C

Ergebnis: mikrokristalliner grauer Überzug
aus MoSe_2 (Debye-Scherrer-Aufnahme).

V 98

Zweck: Höheres $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$ -Verhältnis im
Synthesegas.

Temp. MoCl_5 : 142 °C

Dampfd. MoCl_5 : 10 Torr

Ar-Geschwindigkeit über MoCl_5 : 1,4 l/h

Temp. SeCl_4 : 70 °C

Dampfd. SeCl_4 : 1 Torr

Ar-Geschwindigkeit über SeCl_4 : 1,4 l/h

Molverhältnis $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$ im

Synthesegas: 10:1

Substrattemp.: 1150 °C

Ergebnis: offenbar wurde kein SeCl_4 mehr zum
Substrat transportiert, die Debye-
Scherrer-Aufnahme zeigte nur mehr Re-
flexe von Mo.

V 99, 100, 101, 102

Zweck: Wiederholung der Versuchsserie V 87, 95,
96, 97 mit etwas niedriger Substrattemp.,
Halogenide wurden nicht mehr in Porzellan-
Schiffchen, sondern direkt in die Ver-
dampfer gefüllt, für MoCl_5 wurde die
apparativ höchst mögliche Temperatur
160 °C eingestellt.

V 99

<u>Temp. MoCl₅:</u>	160 °C
<u>Dampfd. MoCl₅:</u>	20 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit über MoCl₅:</u>	1,6 l/h
<u>Temp. SeCl₄:</u>	110 °
<u>Dampfd. SeCl₄:</u>	13,3 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit über SeCl₄:</u>	1,6 l/h
<u>Molverhältnis MoCl₅/SeCl₄ im</u>	
<u>Synthesegas:</u>	1,5:1
<u>Substrattemp.:</u>	1000 °C

V 100

<u>Temp. MoCl₅:</u>	160 °C
<u>Dampfd. MoCl₅:</u>	20 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit über MoCl₅:</u>	2 l/h
<u>Temp. SeCl₄:</u>	110 °C
<u>Dampfd. SeCl₄:</u>	13,3 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit über SeCl₄:</u>	1 l/h
<u>Molverhältnis MoCl₅/SeCl₄ im</u>	
<u>Synthesegas:</u>	3:1
<u>Substrattemp.:</u>	1000 °C

V 101

<u>Temp. MoCl₅:</u>	160 °C
<u>Dampfd. MoCl₅:</u>	20 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit über MoCl₅:</u>	1,5 l/h
<u>Temp. SeCl₄:</u>	95 °C
<u>Dampfd. SeCl₄:</u>	5 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit über SeCl₄:</u>	1 l/h
<u>Molverhältnis MoCl₅/SeCl₄ im</u>	
<u>Synthesegas:</u>	6:1
<u>Substrattemp.:</u>	1000 °C

V 102

<u>Temp. MoCl₅:</u>	160 °C
<u>Dampfd. MoCl₅:</u>	20 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit über MoCl₅:</u>	2 l/h

V 102,

Fortsetzung

<u>Temp. SeCl_4:</u>	95 °C
<u>Dampfd. SeCl_4:</u>	5 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit über SeCl_4:</u>	1,3 l/h
<u>Molverhältnis $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4$ im</u>	
<u>Synthesegas:</u>	6,15:1
<u>Substrattemp.:</u>	1000 °C

V 99,100,101,102

Ergebnis: In allen Fällen wurde wieder MoSe_2 als Produkt erhalten; die Ausbeuten erschienen gegenüber den Versuchen V 87,95,96,97 etwas erhöht, waren aber immer noch sehr gering.

V 103,104

Zweck: Erhöhung der MoCl_5 -Temperatur über den Schmelzpunkt (194 °C), Verwendung einer anderen Apparatur (s. Abschn. 11.2.1); MoI -verhältnis $\text{MoCl}_5/\text{SeCl}_4 = 1:1,33$.

V 103

<u>Temp. MoCl_5:</u>	200 °C
<u>Dampfd. MoCl_5:</u>	150 Torr
<u>Temp. SeCl_4:</u>	160 °C
<u>Dampfd. SeCl_4:</u>	200 Torr
<u>Ar-Geschwindigkeit:</u>	1 l/h
<u>Substrattemp.:</u>	1000 °C

V 104

<u>Versuchsparameter:</u>	wie V 103, aber
<u>Ar-Geschwindigkeit:</u>	2 l/h
<u>Substrattemp.:</u>	1100 °C

V 103,104

Ergebnis: Beide Male wurde mikrokristallines MoSe_2 erhalten, wegen der höheren Tensionen der Komponenten in recht guter Ausbeute.

V 105

Zweck:

Trennung des MoCl_5/Ar - und des SeCl_4/Ar -
Stromes bis ca. 10 mm vor dem Substrat.

Versuchs-

parameter:

s.V 87

Durchführung:

in die Apparatur, die in den Versuchen
V 85 - 102 verwendet wurde, wurde ein
trichterförmiges Quarzrohr geschoben,
das bis fast ans Substrat reichte.

Ergebnis:

Der Versuch mußte nach kurzer Zeit
abgebrochen werden, da sich im (nicht
beheizbaren) Quarzrohr MoCl_5 ab-
schied und es verstopfte.

12) Literatur

- (1) H.Schäfer, H.G.v.Schnering; Angew.Chem. 76, 833 (1964)
- (2) R.Chevrel, M.Sergent, S.Prigent; J.Sol.State Chem. 2, 515 (1971)
- (3) O.Bars, J.Guillevic, D.Grandjean; J.Sol.State Chem. 6, 48 (1973)
- (4) B.T.Matthias, M.Marezio, E.Corenzwit, A.S.Cooper, H.E.Barz; Science 175, 1465 (1972)
- (5) O.Fischer, R.Odermatt, G.Bongi, H.Jones, R.Chevrel, M.Sergent; Phys.Lett. 45A, 87 (1973)
- (6) R.Odermatt, O.Fischer, H.Jones, G.Bongi; J.Phys. C7, L13 (1974)
- (7) M.Sergent, R.Chevrel; J.Sol.State Chem. 6, 433 (1973)
- (8) R.Chevrel, M.Sergent, O.Fischer; Mat.Res.Bull. 10, 1169 (1975)
- (9) R.Chevrel, M.Sergent, J.Prigent; Mat.Res.Bull. 2, 1487 (1974)
- (10) A.A.Opalowski, V.E.Fedorov; SSSR.Neorg.Mater. 2-3, 443 (1966)
- (11) M.Spiesser, C.Marchal, J.Rouxel; C.R.Acad.Sci. 266, 1583 (1968)
- (12) C.Perrin, M.Sergent, J.Prigent; C.R.Acad.Sci. (Paris) 277C, 465 (1973)
- (13) M.Sergent, O.Fischer, M.Decroux, C.Perrin, R.Chevrel; J.Sol.State Chem. 22, 87 (1977)
- (14) A.Perrin, M.Sergent, O.Fischer; Mat.Res.Bull. 13, 259 (1978)
- (15) A.Perrin, R.Chevrel, M.Sergent, O.Fischer; J.Sol.State Chem. 33, 43 (1980)
- (16) K.Yvon; Current Topics in Mat.Science, Vol 3, 55, North-Holland Publishing Company (1979)
- (17) K.Yvon, R.Baillif, R.Flückinger; Acta Cryst. B35, 2859 (1979)
- (18) A.C.Lawson; Mat.Res.Bull. 7, 773 (1972)
- (19) R.Chevrel; Thesis, series B, Nr.186/112, Univ.v. Rennes, France (1974); zitiert in (64)
- (20) R.Flükiger, H.Devantay, J.L.Jorda, J.Muller; IEEE Trans.Magn.-13, 818 (1977)

- (21) D.C. Johnston, R.N. Shelton, J.J. Bugaj; Sol. State Comm. 21, 949 (1977)
- (22) A.C. Lawson, R.N. Shelton; Mat. Res. Bull. 12, 375 (1977)
- (23) F.A. Cotton, T.E. Haas; Inorg. Chem. 2, 10 (1973)
- (24) O.K. Andersen, W. Close, H. Noh1; Phys. Rev. B17, 1209 (1978)
- (25) L.F. Mattheiss, C.Y. Fong; Phys. Rev. B15, 1760 (1977)
- (26) D.W. Bullett; Phys. Rev. Lett. 39, 664 (1977)
- (27) K. Yvon, A. Paoli; Sol. State Comm. 24, 41 (1977)
- (28) C. Perrin, R. Chevrel, M. Sergent; Mat. Res. Bull. 14, 1505 (1979)
- (29) J.D. Corbett; J. Sol. State Chem. 39, 56 (1981)
- (30) J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer; Phys. Rev. 100, 162 (1957)
- (31) W.L. McMillan; Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- (32) P. Morel, P.W. Anderson; Phys. Rev. 125, 1263 (1966)
- (33) R.C. Dynes; Sol. State Comm. 10, 615 (1972)
- (34) P.B. Allen, R.C. Dynes; Phys. Rev. B12, 905 (1975)
- (35) G. Bergmann, P. Rainer; Z. Phys. 263, 59 (1973)
- (36) P. Schweiss, B. Renker, E. Schneider, W. Reichardt; Proc. 2nd. Rochester Conf. on Superconductivity in d- and f-band metals, ed. by D.H. Douglass (Plenum Press New York 1976), 189
- (37) S.D. Bader, S.K. Sinha, R.N. Shelton; Proc. 2nd. Rochester Conf. on Superconductivity in d- and f-band metals, ed. by D.H. Douglass (Plenum Press New York 1976), 209
- (38) R.N. Shelton, R.W. McCallum, H. Adrian; Phys. Lett. 56A, 213 (1976)
- (39) O. Fischer, M. Decroux, R. Chevrel, M. Sergent; Proc. 2nd. Rochester Conf. on Superconductivity in d- and f-band metals, ed. by D.H. Douglass (Plenum Press New York 1976), 175
- (40) J. Hauck; Mat. Res. Bull. 12, 1015 (1977)
- (41) M. Marezio, P.D. Dernier, J.P. Remeika, E. Corenzwit, B.T. Matthias; Mat. Res. Bull. 8, 654 (1973)
- (42) M. Sergent, R. Chevrel, C. Rossel, O. Fischer; J. Less-Common Metals 58, 179 (1978)

- (43) R.Chevrel, C.Rossel, M.Sergent; J.Less-Common Metals 72, 31 (1980)
- (44) P.W.Anderson; J.Phys.Chem.Solids 11, 26 (1959)
- (45) O.Fischer; Appl.Phys. 16, 1 (1978)
- (46) F.Kadjik, F.Jellinek; J.Less-Common Metals 19, 421 (1969)
- (47) L.Pauling; Die Natur der chemischen Bindung, S.379, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968)
- (48) R.Siepmann, H.G.v.Schnering; Z.anorg.allg.Chem. 357, 289 (1968)
- (49) J.C.Wildervanek, F.Jellinek; Z.anorg.allg.Chem. 328, 309 (1964)
- (50) R.de Jonge, T.J.A.Popma, G.A.Wiegers, F.Jellinek; J.Sol.State Chem. 2, 188 (1970)
- (51) K.C.Mills; Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides, ed. by Butterworth, London (1974)
- (52) G.H.Moh, G.Udubasa; Chem.Erde 35, 327 (1976)
- (53) M.Stemprok; Mineral Deposita 6, 302 (1971)
- (54) G.H.Moh; N.Jb.Mineral.Abh. 128, 115 (1976)
- (55) H.Y.Chen, R.T.Tuenge, H.F.Franzen; Inorg.Chem. 12, 552 (1973)
- (56) F.Jellinek, G.Brauer, H.Muller; Nature 185, 376 (1960)
- (57) F.Jellinek; Nature 192, 1065 (1961)
- (58) F.S.Delk, M.J.und I.I.Sienko; Sol.State Comm. 31, 669 (1979)
- (59) J.M.van den Berg, P.Cossee; Inorg.Chimica Acta 2, 143 (1968)
- (60) K.Koerts; Acta Cryst. 16, 432 (1963)
- (61) F.Hullinger, E.Pobitschka; J.Sol.State Chem. 1, 117 (1970)
- (62) K.Yvon, A.Paoli, R.Flückiger, R.Chevrel; Acta Cryst. B33, 3066 (1977)
- (63) A.F.J.Ruysink, F.Kadjik, A.J.Wagner, F.Jellinek; Acta Cryst. B24, 1614 (1968)
- (64) F.Jellinek; Arkiv Kemi 20, 447 (1963)
- (65) W.Biltz, A.Köcher; Z.anorg.allg.Chem. 237, 369 (1938)

- (66) W.Fresenius, G.Jander; Handbuch der analytischen Chemie, Teil II, Bd. Vb, 738, Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg (1956)
- (67) K.Yvon; Sol. State Comm. 25, 327 (1981)
- (68) J.D. Corbett; J. Sol. State Chem. 27, 335 (1981)
- (69) J. GuilleVIC, O. Bars, D. Grandjean; J. Sol. State Chem. 7, 158 (1973)
- (70) Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 8th. Ed., Nr. 57, Teil B2, 634, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1966)
- (71) B.E. Brown; Acta Cryst. 20, 268 (1966)
- (72) B.E. Brown; Acta Cryst. 20, 264 (1966)
- (73) E. Revolinski, B.E. Brown, D.J. Beerntsen, C.H. Armitage; J. Less-Common Metals 8, 63 (1965)
- (74) K. Selte, A. Kjekshus; Acta Cryst. 17, 1568 (1964)
- (75) K. Selte, A. Kjekshus; Acta Chem. Scand. 17, 2560 (1963)
- (76) K. Selte, A. Kjekshus; Acta Chem. Scand. 18, 690 (1964)
- (77) E. Bjerkelund, A. Kjekshus; J. Less-Common Metals 7, 231 (1964)
- (78) O. Bars, D. Grandjean, A. Meerschant, M. Spiesser; Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr. 93, 498 (1970)
- (79) G. Moh; Topics in Current Chemistry 76, 120 (1978)
- (80) A. Simon, H.G.v. Schnering, H. Schäfer; Z. anorg. allg. Chem. 355, 295 (1967)
- (81) R. Flükiger, R. Baillif, E. Walker; Mat. Res. Bull. 13, 743 (1978)
- (82) H. Schäfer; J. Crystal Growth 2, 17 (1971)
- (83) J.H. Dettingmeier, J. Tillack, H. Schäfer; Z. anorg. allg. Chem. 369, 160 (1969)
- (84) M. Badiali, R. Bakisch, N. Kirschenbaum; Reinststoffe in Wissenschaft und Technik (Academieverlag Berlin 1963) S. 147ff (C.A. 60, 14167 (1964))
- (85) A.M. Shroff; High Temperatures-High Pressures 6, 415 (1974)
- (86) F. Kadjik; Acta Cryst. 24B, 1102 (1968)
- (87) A.A. Opalovskii, V.E. Fedorov; Dokl. Acad. Nauk. SSSR 182, 1095 (1968), zitiert in (79)

- (88) Programm "Pulver", Universität München
- (89) Programme "Lazy" "Pulvix", Universität München (1980)
- (90) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit
Titriplex, E. Merck, Darmstadt
- (91) Taschenbuch für Chemiker und Physiker,
- (92) V. L. Kalikhman, T. A. Lobova, L. L. Pravoverova; Inorg.
Mat. 2, 826 (1973)
- (93) August Mühlratzer; Dissertation, Universität
München 1977
- (94) F. Hullinger, Structure and Bonding 4, 84; Springer
Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1968)
- (95) M. Silverman; Inorg. Chem. 6, 1063 (1967)
- (96) W. Rüdorff; Chimia 19, 489 (1965)
- (97) A. L. Farragher, P. Cossee; Catal. Proc. Int. Congr., 5th,
2, 1301 (1972) (Pub. 1973)
- (98) W. P. F. A. M. Omloo, F. Jellinek; J. Less-Common Metals 26,
121 (1970)
- (99) J. M. van den Berg, C. W. F. Kort; J. Less-Common Metals
13, 363 (1967)
- (100) M. Eibschütz, E. Hermon, S. Shrikman; Acta Cryst. 22,
944 (1967)
- (101) J. M. van den Berg; Inorg. Chimica Acta 2, 216 (1968)
- (102) O. Fischer; colloq. int. CNRS, Seite 242 - 79 (1975)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Bruno Werner Hoechst
Geburtsdatum	8.1.1950
Geburtsort	Hallein
Familienstand	ledig

Ausbildung

1956 - 1960	Volksschule
1960 - 1968	Gymnasium (Abschluß Abitur)
1968 - 1975	Chemie-Studium (Universität München)
Jan. 1975	Diplom
1976 - 1981	Arbeiten an dieser Dissertation

Berufstätigkeit

1975 - 1980	Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle
-------------	--

